

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

Naoto OSHIMA, et al. Q76021
SILVER HALIDE PHOTOSENSITIVE MATERIAL
FOR COLORPHOTOGRAPHY AND IMAGE
FORMATION METHOD USING THE SAME
Date Filed: June 30 2003
Darryl Mexic (202) 293-7060
1 of 3

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-191098

[ST.10/C]:

[JP 2002-191098]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044755

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03830

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/035
G03C 1/005
G03C 7/00
G03C 7/407

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 横沢 晶人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法及びハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層を、それぞれ少なくとも一層ずつ有する写真構成層を設けてなるハロゲン化銀カラー写真感光材料を、像様露光後、発色現像する画像形成方法であって、

該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が $0.70\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ であり、該イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が 90 モル% 以上のハロゲン化銀粒子を含み、

該露光後 9 秒以内に発色現像を開始し、

該発色現像が 28 秒以内の発色現像時間で行われることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 露光後 9 秒以内に発色現像を開始し、該発色現像が 28 秒以内の発色現像時間で行われることにより画像を形成する迅速処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層を、それぞれ少なくとも一層ずつ有する写真構成層を設けてなり、

該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が $0.70\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ であり、

該イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が 90 モル% 以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成方法及びハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、さらに詳しくは、超迅速処理に適し、高品質で常に安定した性能が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた画像形成方法及びハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カラー印画紙を用いたカラープリント分野においてもデジタル化の浸透は目覚しく、例えばレーザー走査露光によるデジタル露光方式は、従来から行われている処理済のカラーネガフィルムからカラープリンターで直接焼付けを行うアナログ露光方式に比べ、飛躍的な普及率の伸びを示している。このようなデジタル露光方式は、画像処理を行うことで高画質が得られる特徴があり、カラー印画紙を用いたカラープリントの品質向上に果たす役割は極めて大きい。また、デジタルカメラの急速な普及に伴って、これらの電子記録媒体から簡易に高画質なカラープリントが得られることも重要な要素であり、これらが更に飛躍的な普及をもたらすと考えられる。

【0003】

一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型方式、カラーゼログラフィー等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらの特徴を更に伸ばし、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。特に、店頭でデジタルカメラの記録媒体を受け取り、数分程度の短時間内に高画質プリントを仕上げその場で返却、つまりカラープリントのワンストップサービスができるようになれば、カラー印画紙を用いたカラープリントの優位性は益々高まる。また、カラー印画紙の迅速処理性を高めれば、より小型安価でありながら生産性の高いプリント機器が使用でき、カラープリントのワンストップサービスが益々普及することが期待できる。これらの点から、とりわけカラー印画紙の迅速処理性高めることが重要である。

【 0 0 0 4 】

カラー印画紙を用いたカラープリントのワンストップサービスを可能にするには、露光時間の短縮、露光してから処理開始するまでのいわゆる潜像時間の短縮、処理から乾燥までの時間の短縮等の様々な観点からの検討が必要であり、従来、それぞれの観点から提案がなされてきた。

これらの中で、1枚のプリントの露光に要する時間は他に比べて非常に短く、店頭で使用する通常のプリンター能力の場合、殆んど問題にならない。潜像時間は、プリンターで極力短くする設計が行なわれている。また、処理から乾燥までの時間を短くすることも行なわれており、処理液組成や処理温度、処理液の攪拌条件や感光材料のしごき、乾燥方法の工夫等によって、迅速処理を行なう提案がなされている。

また、生産性の向上と同時にカラープリントの品質の安定性も重要である。一般に、迅速処理化に伴いプリントの品質が変化するため、迅速処理に適したカラー印画紙を設計することが重要である。

【 0 0 0 5 】

前記デジタル露光方式は、1画素当たり露光時間が短く露光照度が高いため、高照度露光下で塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤性能の改良が重要である。塩化銀乳剤の高照度不軌を改良し、高照度でも硬調な階調を得るためにI r 錯体をドーピングすることが知られている。例えば、特公平7-34103号公報には、臭化銀含有率の高い局在相を設けて、そこにI r 錯体をドーピングすることで、潜像増感の問題を解決することが開示されている。

また、米国特許第5,360,712号、同第5,457,021号及び同第5,462,849号の各明細書には、特定の有機配位子をリガンドに含む金属錯体を含有させることで、相反則不軌が低減できることが開示されている。

米国特許第5,372,926号、同第5,255,630号、同第5,255,451号、同第5,597,686号、同第5,480,771号、同第5,474,888号、同第5,500,335号、同第5,783,373号及び同第5,783,378号の各明細書には、I r 錯体やNOをリガンドに含む金属錯体等の組合せで高塩化銀乳剤の相反則特性等の性能が改良できることが開

示されている。特開 2 0 0 0 - 2 5 0 1 5 6、同 2 0 0 1 - 9 2 0 6 6 及び同 2 0 0 2 - 3 1 8 6 6 の各公報には、I r 錯体と R h 錯体等の併用で露光後の潜像安定性に優れた乳剤技術が開示されている。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 5, 7 2 6, 0 0 5 号明細書及び同第 5, 7 3 6, 3 1 0 号明細書には、高塩化銀乳剤の垂表面に濃度極大を有する I を含有した乳剤によって、高感度で高照度不軌の少ない乳剤が得られることが開示されている。欧州特許 E P 0, 9 2 8, 9 8 8 A 号の実施例には、粒子形成の 9 3 % 時点で I バンドを形成した粒子に特定の化合物を含有させることで、相反則不軌、露光時の温度依存性や圧力性に優れた乳剤が得られることが開示されている。特開 2 0 0 0 - 2 5 0 1 7 8 公報の実施例中には、高塩化銀乳剤に周期律第 V I I I 族金属イオンを含有させ、ゼラチン塗布量を減量したハロゲン化銀感光材料に短時間の発色現像を行うことで迅速処理性、残色及びシャープネスが改良されることが開示されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、本発明者らが、上記の目的でカラー印画紙を走査露光後の短い潜像時間での処理を検討したところ、筋状のムラを生じるものであった。このような筋状のムラは、乳剤粒子サイズを下げることで改良されるが、得られるプリント画像濃度のばらつきが増大する場合があることが分かった。プリント画像濃度のばらつきは、発色現像液に漂白定着液がわずかに混入することにより生じており、このような混入は実際のカラープリントラボでも起こり得ることであり改良が必要である。また、より短時間の発色現像処理を組合わせて検討したところ、さらに発色濃度の低下を生じるという問題があった。

【 0 0 0 8 】

また、前記公知技術には、短い潜像時間で、かつ短時間発色現像を行った場合の写真特性の改良については具体的に論じられていない。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課

題とする。即ち、本発明は、超迅速処理を行った場合であっても、高品質で常に安定した性能が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法、特にカラープリントに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

【 0 0 1 1 】

< 1 > 支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層を、それぞれ少なくとも一層ずつ有する写真構成層を設けてなるハロゲン化銀カラー写真感光材料を、像様露光後、発色現像する画像形成方法であって、

該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が $0.70\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ であり、該イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が 90 モル % 以上のハロゲン化銀粒子を含み、

該露光後 9 秒以内に発色現像を開始し、

該発色現像が 28 秒以内の発色現像時間で行われることを特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 1 2 】

< 2 > 前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び、前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が、各々 $0.40\mu\text{m} \sim 0.20\mu\text{m}$ であることを特徴とする前記< 1 > に記載の画像形成方法である。

【 0 0 1 3 】

< 3 > 前記写真構成層中の総ゼラチン塗設量が、 $6.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする前記< 1 > 又は< 2 > に記載の画像形成方法である。

【 0 0 1 4 】

< 4 > 前記写真構成層中の総銀塗設量が、 $0.50\text{ g/m}^2 \sim 0.20\text{ g/m}^2$ であることを特徴とする前記< 1 >～< 3 >のいずれかに記載の画像形成方法である。

【 0 0 1 5 】

< 5 > 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル%以上であって、かつヨウ化銀含有相が層状に配置されたハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする前記< 1 >～< 4 >のいずれかに記載の画像形成方法である。

【 0 0 1 6 】

< 6 > 露光後9秒以内で発色現像を開始し、該発色現像が28秒以内の発色現像時間で行われることにより画像を形成する迅速処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、支持体上に、イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層を、それぞれ少なくとも一層ずつ有する写真構成層を設けてなり、

該イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が $0.70\text{ }\mu\text{m} \sim 0.30\text{ }\mu\text{m}$ であり、

該イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【 0 0 1 7 】

< 7 > 前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が、各々 $0.40\text{ }\mu\text{m} \sim 0.20\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする前記< 6 >に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【 0 0 1 8 】

< 8 > 前記写真構成層中の総ゼラチン塗設量が、 $6.0\text{ g/m}^2 \sim 3.0\text{ g}$

／ m^2 であることを特徴とする前記＜6＞又は＜7＞に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【0019】

＜9＞ 前記写真構成層中の総銀塗設量が、 $0.50\text{ g}/m^2 \sim 0.20\text{ g}/m^2$ であることを特徴とする前記＜6＞～＜8＞のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

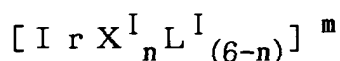
【0020】

＜10＞ 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル％以上であって、かつヨウ化銀含有相が層状に配置されたハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする前記＜6＞～＜9＞のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【0021】

＜11＞ 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル％以上であって、かつ下記一般式（I）で表される化合物を含有するハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする前記＜6＞～＜10＞のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

一般式（I）

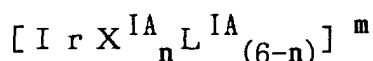


一般式（I）中、 X^I はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^I は、 X^I とは異なる任意の配位子を表す。 n は3、4又は5を表し、 m は5－、4－、3－、2－、1－、0又は1＋を表す。

【0022】

＜12＞ 前記一般式（I）で表される化合物が、下記一般式（IA）で表される化合物であることを特徴とする前記＜11＞に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

一般式（IA）



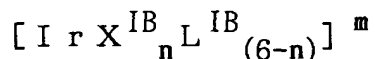
一般式（IA）中、 X^{IA} はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IA} は、 X^{IA} とは異なる任意の無機配位子を表す。 n は3、4又は5を表し、 m は5

－、4－、3－、2－、1－、0又は1＋を表す。

【0023】

<13> 前記一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(IB)で表される化合物であることを特徴とする前記<11>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

一般式(IB)



一般式(IB)中、 X^{IB} はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IB} は、鎖式又は環式の炭化水素を母体構造とするか、或いは、その母体構造の一部の炭素原子又は水素原子が、他の原子又は原子団に置き換えられた配位子を表す。 n は3、4又は5を表し、 m は5－、4－、3－、2－、1－、0又は1＋を表す。

【0024】

<14> 前記一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(IC)で表される化合物であることを特徴とする前記<11>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

一般式(IC)

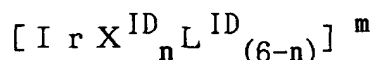


一般式(IC)中、 X^{IC} はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IC} は、5員環配位子であって、該5員環の骨格形成原子として少なくとも1つの窒素原子と、少なくとも1つの硫黄原子と、を含む配位子を表し、該5員環骨格中の炭素原子上には、任意の置換基を持ってもよい。 n は3、4又は5を表し、 m は5－、4－、3－、2－、1－、0又は1＋を表す。。

【0025】

<15> 前記一般式(I)で表される化合物が下記一般式(ID)で表される化合物であることを特徴とする前記<11>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

一般式(ID)

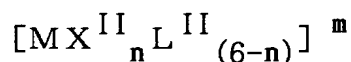


一般式 (I D) 中、 X^{ID} は、ハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{ID} は、5員環配位子であって、該5員環の骨格形成原子として少なくとも2つの窒素原子と、少なくとも1つの硫黄原子と、を含む配位子を表し、該5員環骨格中の炭素原子上には、任意の置換基を持ってもよい。 n は、3、4又は5を表し、 m は5-、4-、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

【0026】

<16> 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル%以上であって、かつ下記一般式 (II) で表される化合物を含有するハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする前記<6>~<15>のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (II)

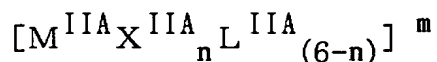


一般式 (II) 中、 M は、Cr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Pd又はPtを表す。 X^{II} は、ハロゲンイオンを表し、 L^{II} は X^{II} とは異なる任意の配位子を表す。 n は3、4、5又は6を表し、 m は4-、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

【0027】

<17> 前記一般式 (II) で表される化合物が、下記一般式 (IIA) で表される化合物であることを特徴とする前記<16>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IIA)



一般式 (IIA) 中、 M^{IIA} は、Re、Ru、Os又はRhを表す。 X^{IIA} は、ハロゲンイオンを表す。 L^{IIA} は、 M^{IIA} がRe、Ru又はOsの場合は、NO又はNSを表し、 M^{IIA} がRhの場合は、 H_2O 、OH又はOを表す。 n は3、4、5又は6を表し、 m は4-、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

【0028】

<18> 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル%以上であって、臭化銀含有相が層状に配置されたハロゲン化銀粒子を含む

ことを特徴とする前記< 6 >～< 1 7 >のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた画像形成方法、及び、ハロゲン化銀カラー写真感光材料について詳細に説明する。

最初に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、適宜「感光材料」と称する）について説明する

【 0 0 3 0 】

〔ハロゲン化銀カラー写真感光材料〕

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、露光後 9 秒以内に発色現像を開始し、該発色現像が 2 8 秒以内の発色現像時間で行われることにより画像を形成する迅速処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層を、それぞれ少なくとも一層ずつ有する写真構成層を設けてなり、

該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が 0. 7 0 μ m ～ 0. 3 0 μ m であり、

該イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が 9 0 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

本発明において、前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層（イエロー画像形成層）として、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層（マゼンタ画像形成層）として、及び前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層（シアン画像形成層）として機能する。

上記イエロー発色層、マゼンタ発色層、及びシアン発色層に各々含有されるハ

ロゲン化銀乳剤としては、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明の感光材料は、前記イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層と共に、非感光性親水性コロイド層を少なくとも一層ずつ有することを要し、該非感光性親水性コロイド層としては、アンチハレーション層、中間層、及び着色層等が所望により選択される。

【 0 0 3 3 】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤を説明する。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、以下に説明する特定のハロゲン化銀粒子を含む。本発明におけるハロゲン化銀粒子の粒子形状は、特に制限はないが、実質的に { 1 0 0 } 面を持つ立方体、1 4 面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8 面体の結晶粒子、主表面が { 1 0 0 } 面又は { 1 1 1 } 面からなるアスペクト比 3 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明におけるハロゲン化銀粒子としては、立方体、1 4 面体粒子又はアスペクト比 3 以上の平板状粒子のいずれかであることが更に好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、前述の通り特定のハロゲン化銀含有率を有するハロゲン化銀粒子を含む乳剤が用いられる。塩化銀含有率としては、9 0 モル%以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、9 3 モル%以上が好ましく、9 5 モル%以上が更に好ましい。

臭化銀含有率としては、硬調で潜像安定性に優れることから 0 . 1 ~ 7 モル%であることが好ましく、0 . 5 ~ 5 モル%であることが更に好ましい。沃化銀含有率としては、高照度露光で高感度かつ硬調であることから 0 . 0 2 ~ 1 モル%であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 モル%が更に好ましく、0 . 0 7 ~ 0 . 4 0 モル%が最も好ましい。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含有されるハロゲン化銀粒子としては、沃

臭塩化銀粒子が好ましく、上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が更に好ましい。また、全画像形成層中のハロゲン化銀粒子が、上記特定のハロゲン組成を有するハロゲン化銀粒子であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤におけるハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相及び／又は沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは、周囲よりも臭化銀又は沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することが一つの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点又は極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナー又はエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の

表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【 0 0 3 7 】

本発明において、ハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、ハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の 3 % 以上 3 0 % 以下の銀量で構成されていることが好ましく、 3 % 以上 1 5 % 以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明において、ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【 0 0 3 9 】

本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の 5 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれ

かに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 8 5 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の 7 0 % から 9 5 % の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 9 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明において、ハロゲン化銀乳剤に臭化銀又は沃化銀を含有させるための臭化物又は沃化物イオンの導入は、臭化物塩又は沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、あるいは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩又は沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩又は沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、あるいは臭化物塩又は沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩又は沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩、又は沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。あるいは、米国特許第 5, 3 8 9, 5 0 8 号明細書に記載される有機分子から臭化物イオン又は沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また、別の臭化物又は沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子又は微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【 0 0 4 1 】

臭化物塩又は沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、また、ある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側が好ましく、より好ましくは 7 0 % より外側から、最も好ましくは 8 5 % より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の 9 8 % より内側で、最も好ましくは 9 6 % より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側が好ましく、より好ましくは 7 0 % より外側から行うのがよい。

【 0 0 4 2 】

粒子内の深さ方向への臭化物又は沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/T

OF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFT II型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明における乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0043】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、迅速処理における発色濃度を維持すること、及び筋状のむらを改良するために、特定の平均球相当径を有するハロゲン化銀粒子を含む乳剤が用いられる。特に、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の場合、該乳剤層中のハロゲン化銀粒子については、 $0.70\mu\text{m}$ ～ $0.30\mu\text{m}$ であることが必要であり、 $0.68\mu\text{m}$ ～ $0.32\mu\text{m}$ であることが好ましい。

マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、及び、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の場合、該乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径としては、各々 $0.40\mu\text{m}$ ～ $0.20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.38\mu\text{m}$ ～ $0.22\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0044】

本明細書において、球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径 $0.6\mu\text{m}$ の粒子は、辺長約 $0.48\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.5\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.40\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.4\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.32\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.24\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。

また、平均球相当径とは、本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれる全ハロゲン化銀粒子の球相当径の平均である。

【 0 0 4 5 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、粒子サイズ分布が、単分散な粒子からなることが好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれる全ハロゲン化銀粒子の球相当径の変動係数は 2 0 % 以下であることが好ましく、1 5 % 以下であることがより好ましく、1 0 % 以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、イエロー、マゼンタ又はシアン画像形成層を複数設けて個々の層に球相当径の異なる単分散乳剤を各々使用して重層塗布することも好ましく行われる。

【 0 0 4 6 】

本発明に用いるハロゲン化乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀粒子は、全ハロゲン化銀粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが好ましく、8 0 % 以上であることがより好ましく、9 0 % 以上であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明において、前記写真構成層中の総ゼラチン塗設量は、 $6.0 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが、本発明の効果を効果的に奏する点で好ましく、 $5.5 \text{ g/m}^2 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$ であることが更に好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明において、前記写真構成層中の総銀塗設量は、 $0.50 \text{ g/m}^2 \sim 0.20 \text{ g/m}^2$ であることが、本発明の効果を効果的に奏する点で好ましく、 $0.46 \text{ g/m}^2 \sim 0.24 \text{ g/m}^2$ であることが更に好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の電子徐放

時間は、 10^{-5} 秒～10秒の間であることが好ましい。ここで、電子徐放時間とは、ハロゲン化銀乳剤に露光を与えた場合、ハロゲン化銀結晶中に発生した光電子が結晶中にある電子トラップに捕らえられ、再び放出されるまでの時間である。電子徐放時間が 10^{-5} 秒より短いと高照度露光で高感度で硬調な階調が得られにくく、10秒より長いと露光後短時間で処理するまでの間に潜像増感の問題を生じる。電子徐放時間は、 10^{-4} 秒～10秒の間が更に好ましく、 10^{-3} 秒～1秒の間が最も好ましい。

【0050】

電子徐放時間は、ダブルパルス光伝導法で測定することができる。マイクロ波光伝導あるいはラジオ波光伝導法を用い、1発目の短時間露光を与え、その後ある一定時間の後、2発目の短時間露光を与える。1発目の露光でハロゲン化銀結晶中の電子トラップに電子が捕らえられ、その直後に2発目の露光を与えると電子トラップが詰まっているため、2発目の光伝導シグナルは大きくなる。2回の露光間隔を十分置き、1発目の露光で電子トラップに捕らえられた電子が既に放出されている場合は、2発目の光伝導シグナルはほぼ元の大きさに戻っている。2回の露光間隔を変え2発目の光伝導シグナル強度の露光間隔依存性を取ると、露光間隔と共に2発目の光伝導シグナル強度が減少していく様子が測定できる。これが光電子の電子トラップからの徐放時間を表している。電子徐放は、露光後ある一定時間の間、連続的に起こり続ける場合があるが、 10^{-5} 秒～10秒の間に徐放が観測されることが好ましい。 10^{-4} 秒～10秒の間に徐放が観測されることがより好ましく、 10^{-3} 秒～1秒の間に徐放が観測されることが更に好ましい。

【0051】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、下記一般式（I）で表される化合物（以下に金属錯体とも称す）を含有することが好ましい。

一般式（I）



一般式（I）中、 X^I はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^I は、 X^I とは異なる任意の配位子を表す。 n は3、4又は5を表し、 m は5－、4－

、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

【0052】

擬ハロゲン（ハロゲノイド）イオンとは、ハロゲンイオンに似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアニ化物イオン（ CN^- ）、チオシアン酸イオン（ SCN^- ）、セレンシアニ酸イオン（ SeCN^- ）、テルロシアニ酸イオン（ TeCN^- ）、アジドジチオ炭酸イオン（ SCSN_3^- ）、シアニ酸イオン（ OCN^- ）、雷酸イオン（ ONC^- ）、アジ化物イオン（ N_3^- ）等が挙げられる。

【0053】

X^{I} として好ましくは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアニ化物イオン、イソシアニ酸イオン、チオシアニ酸イオン、水酸化イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、又は、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、及び臭化物イオンであることが特に好ましい。 L^{I} には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物又は有機化合物であることが好ましい。

【0054】

一般式（I）で表される金属錯体の中でも、下記一般式（IA）又は（IB）で表される金属錯体が好ましく、更に好ましくは下記一般式（IB）で表される金属錯体である。

一般式（IA）



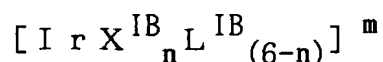
一般式（IA）中、 X^{IA} はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IA} は、 X^{IA} とは異なる任意の無機配位子を表す。 n は3、4又は5を表し、 m は5-、4-、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

X^{IA} で表されるハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンは、一般式（I）中の X^{I} と同一である。

L^{IA} として好ましくは、水、 OCN 、アンモニア、ホスフィン、カルボニルであり、特に水であることが好ましい。

【0055】

一般式 (I B)



一般式 (I B) 中、 X^{IB} はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IB} は、鎖式又は環式の炭化水素を母体構造とするか、或いは、その母体構造の一部の炭素原子又は水素原子が、他の原子又は原子団に置き換えられた配位子を表す。 n は 3、4 又は 5 を表し m は 5⁻、4⁻、3⁻、2⁻、1⁻、0 又は 1⁺ を表す。

【0 0 5 6】

X^{IB} で表されるハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンは、一般式 (I) 中の X^I と同一である。

L^{IB} は、鎖式又は環式の炭化水素を母体構造とするか、その母体構造の一部の炭素又は水素原子が、他の原子又は原子団に置き換えられた配位子を表すが、シアン化物イオンは含まない。 L^{IB} としては、複素環化合物が好ましい。

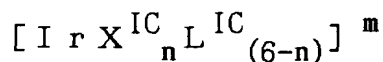
一般式 (I B) で表される金属錯体として、より好ましくは 5 員環化合物を配位子とする金属錯体であり、5 員環化合物の中でも少なくとも 1 の窒素原子と少なくとも 1 つの硫黄原子とを 5 員環骨格の中に含有する化合物であることがさらに好ましい。

【0 0 5 7】

上記一般式 (I B) で表される金属錯体のうち、好ましい化合物は下記一般式 (I C) で表すことができる。

一般式 (I C)

一般式 (I C)



一般式 (I C) 中、 X^{IC} はハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IC} は、5 員環配位子であって、該 5 員環の骨格形成原子として少なくとも 1 つの窒素原子と、少なくとも 1 つの硫黄原子と、を含む配位子を表し、該 5 員環骨格中の炭素原子上には、任意の置換基を持ってもよい。 n は 3、4 又は 5 を表し、 m は 5⁻、4⁻、3⁻、2⁻、1⁻、0 又は 1⁺ を表す。

【0 0 5 8】

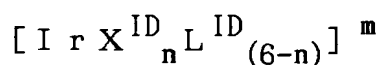
X^{IC} で表されるハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンは、前記一般式 (I) 中の X^I と同一である。

L^{IC} で表される 5 員環配位子中、5 員環骨格中の炭素原子上の置換基としては、 n -プロピル基より小さな体積を持つ置換基であることが好ましい。該置換基としては、アルキル基（好ましくはメチル、エチル）、アルコキシ基（好ましくはメトキシ、エトキシ）、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドラジノ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドロキシアミノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が好ましい。

【0059】

上記一般式 (IC) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (ID) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (ID)



一般式 (ID) 中、 X^{ID} は、ハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンを表す。

L^{ID} は、5 員環配位子であって、該 5 員環の骨格形成原子として少なくとも 2 つの窒素原子と、少なくとも 1 つの硫黄原子と、を含む配位子を表し、該 5 員環骨格中の炭素原子上には、任意の置換基を持ってもよい。 n は、3、4 又は 5 を表し m は 5-、4-、3-、2-、1-、0 又は 1+を表す。

【0060】

X^{ID} で表されるハロゲンイオン又は擬ハロゲンイオンは、一般式 (I) 中の X^I と同一である。

L^{ID} で表される 5 員環配位子として好ましくは、チアジアゾールを骨格とする化合物であり、化合物中の炭素原子には水素以外の置換基が結合することが好ましい。該置換基として好ましくは、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基（好ましくはメトキシ、エトキシ）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（好ましくはメトキシカルボキシル）、アシル基（好ましくはアセチル、クロロホルミル）、メルカプト基、アルキル

チオ基（好ましくはメチルチオ）、チオホルミル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルアミノ基（好ましくはメチルアミノ）、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、カルバモイル基、ニトロソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基又はアジド基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、クロロホルミル基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ヒドロキシイミノ基、ニトロソ基、ニトロ基、又はアジド基である。中でも、塩素、臭素原子、クロロホルミル基、イソシアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基が特に好ましい。

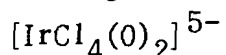
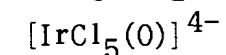
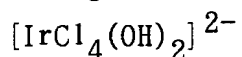
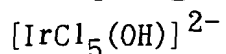
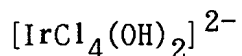
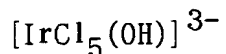
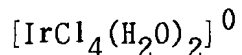
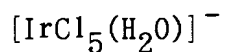
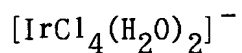
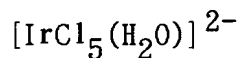
【 0 0 6 1 】

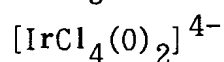
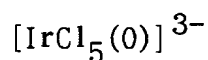
一般式（I）～（I D）中、nとして好ましくは4又は5であり、mとして好ましくは、4－、3－、2－、1－、0又は1＋であり、さらに好ましくは、2－又は1－である。

【 0 0 6 2 】

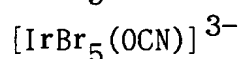
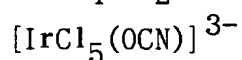
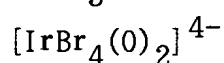
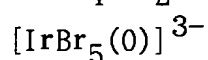
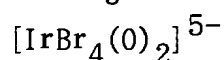
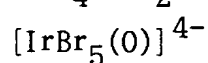
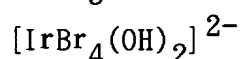
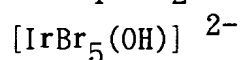
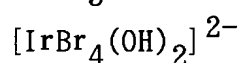
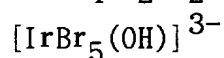
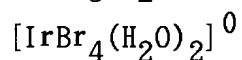
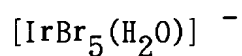
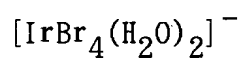
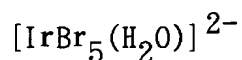
以下に、一般式（I）で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 3 】

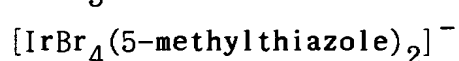
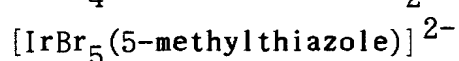
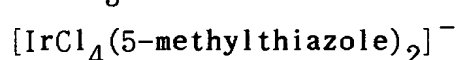
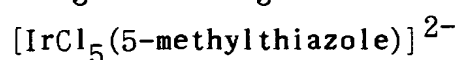
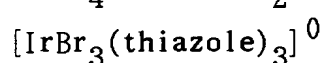
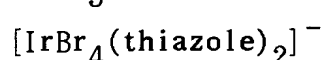
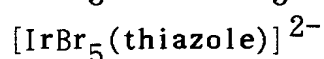
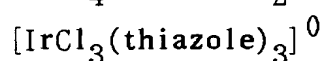
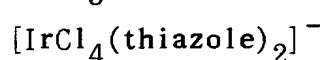
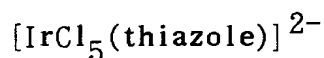




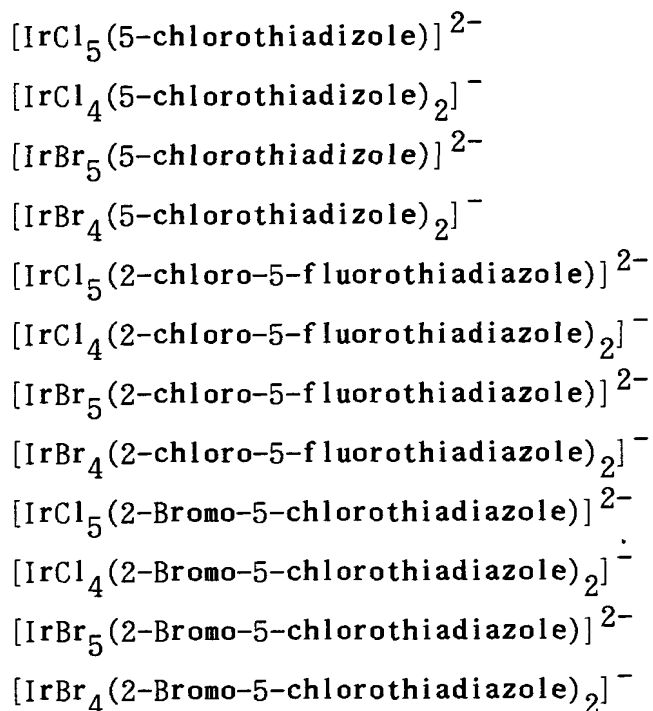
【 0 0 6 4 】



【 0 0 6 5 】



【 0 0 6 6 】



【 0 0 6 7 】

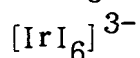
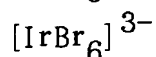
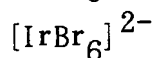
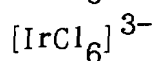
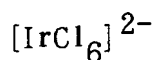
また、本発明においては、ハロゲン化銀粒子に上記したようなイリジウム化合物（一般式（I）で表される化合物）以外の他のイリジウム化合物を更に含有させることもできる。このような他のイリジウム化合物としては、6個の配位子（リガンド）を有し、イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、ハロゲン化銀結晶中に均一に取り込ませるために好ましい。本発明で用いられる他のイリジウム化合物の好ましい態様としては、Cl、Br又はIのみをリガンドとして有するイリジウムを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、Br又はIが混在してもよい。Cl、Br又はIをリガンドとするイリジウムを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

これらの他のイリジウム金属錯体は、前記した一般式（I）で表される化合物であるイリジウム金属錯体と併用することが好ましい。

【 0 0 6 8 】

以下に、6個全てのリガンドがCl、Br又はIのみをリガンドとして有するイリジウムを中心金属とする6配位錯体の具体例を挙げるが、本発明に用いることのできる他のイリジウム錯体はこれらに限定されない。

【 0 0 6 9 】



【 0 0 7 0 】

また、本発明においては、下記一般式 (II) で表される化合物（以下に金属錯体とも称す）をハロゲン化銀乳剤に含有させることも好ましい。

一般式 (II)



一般式 (II) 中、Mは、Cr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Pd又はPtを表す。X^{II}は、ハロゲンイオンを表し、L^{II}はX^{II}とは異なる任意の配位子を表す。nは3、4、5又は6を表し、4-、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

【 0 0 7 1 】

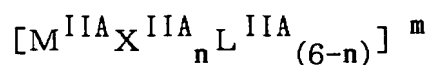
X^{II}で表されるハロゲンイオンとしては、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン又は沃素イオンが挙げられ、塩素イオン及び臭素イオンであることが特に好ましい。

L^{II}で表される配位子としては、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていても無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物であることが好ましい。L^{II}として好ましくは、H₂O、NO又はNSである。

【 0 0 7 2 】

一般式 (II) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IIA) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (IIA)

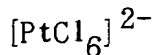
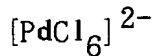
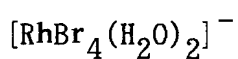
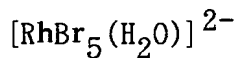
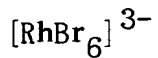
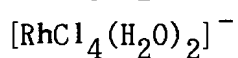
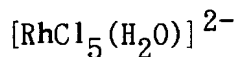
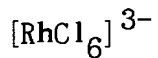
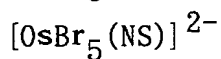
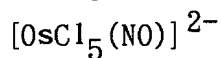
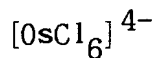
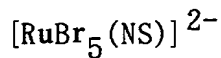
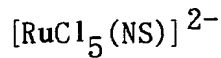
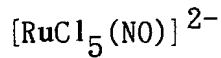
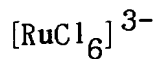
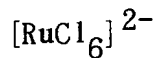
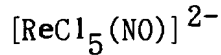
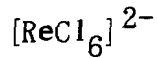


一般式 (IIA) 中、M^{IIA}は、Re、Ru、Os又はRhを表す。X^{IIA}は、ハロゲンイオンを表す。L^{IIA}は、M^{IIA}がRe、Ru又はOsの場合は、NO又は

N Sを表し、 M^{IIA} がRhの場合は、 H_2O 、OH又はOを表す。nは3、4、5又は6を表し、4-、3-、2-、1-、0又は1+を表す。

【 0 0 7 3 】

以下に、一般式(II)で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



【 0 0 7 4 】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒(例

例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒に溶かして使うことができる。

【 0 0 7 5 】

一般式 (I) で表される金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。一般式 (II) で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-11} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、 1×10^{-9} モルから 1×10^{-7} モル添加することが最も好ましい。

なお、本発明においては、一般式 (I) で表される金属錯体と、一般式 (II) で表される金属錯体との併用は好ましい態様である。

【 0 0 7 6 】

本発明において、上記の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。更にこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【 0 0 7 7 】

これらの金属錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平 4 - 2 0 8 9 3 6 号、特開平 2 - 1 2 5 2 4 5 号、特開平 3 - 1 8 8 4 3 7 号の各公報に開示されているように、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第 5, 2 5 2, 4 5 1 号及び同第 5, 2 5 6, 5 3 0 号の各明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。更に、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を 1 つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロ

ゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドがC l、B r又はIからなるイリジウムも中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0078】

本発明においては、前記金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／又は表面にドーピングすることが出来る。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、又は、亜鉛であることが好ましい。更にこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアニ化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、又は、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、又は、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることもでき、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物及び／又は5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることができる。更に好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、又は、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフエン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、更にこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0079】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンと、シアニ化物イオンの組み合わせである。

本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアニ化物イオンは、中心金属である鉄又はルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位は

チオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、又は、4, 4' - ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体又はヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。ルテニウム及びオスミウムを中心金属とした場合には、ニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、又は水分子と塩化物イオンとを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、又はペンタクロロアクア錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-9} モルから 1×10^{-6} モル添加することである。

【0080】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0081】

有機配位子(有機化合物)を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号公報に記載のビス金(I)メソイオン複素環類、例えばビス(1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メル

カプト金 (I) 錯体、例えば、カリウム ビス (1-[3-(2-スルホナートベンズアミド) フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩) オーレート (I) 5水和物、特開平4-268550号公報に記載の窒素化合物アニオンが配位した金 (I) 化合物、例えば、ビス (1-メチルヒダントイナート) 金 (I) ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金 (I) 化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物 (例えば塩化金酸やその塩) とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物 (例えば塩化金酸やその塩) とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金 (I) 化合物を発生させてもよい。

また、米国特許第3、503、749号明細書に記載されている金 (I) チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号の各公報に記載の金化合物、米国特許第5、620、841号、同第5、912、112号、同第5、620、841号、同第5、939、245号、同第5、912、111号の各明細書に記載の化合物も用いることができる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るが、ハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0082】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー (Reserch Disclosure, 37154)、ソリッド ステート イオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Reserch Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。

【0083】

コロイド状硫化金としては、様々なサイズのものを利用でき、平均粒径50nm

以下のものを用いることが好ましく、平均粒径 1 0 n m 以下がより好ましく、平均粒径 3 n m 以下が更に好ましい。この粒径は T E M 写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 Au_2S_1 でもよく、 $Au_2S_1 \sim Au_2S_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $Au_2S_{1.1} \sim Au_2S_{1.8}$ が更に好ましい。

このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれ I C P やヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン（硫化水素やその塩を含む）が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

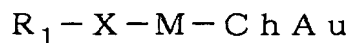
【 0 0 8 4 】

上記した金増感と併せて、カルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 $AuCh^-$ を放出可能な分子を用いることができる。ここで Au は $Au(I)$ を表し、 Ch は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 $AuCh^-$ を放出可能な分子とは、例えば、 $AuCh-L$ で表される金化合物が挙げられる。ここで、 L は $AuCh$ と結合して分子を構成する原子団を表す。また、 Au に対して、 $Ch-L$ とともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 $AuCh-L$ で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させると Ch が S の場合、 $AgAuS$ を、 Ch が Se の場合、 $AgAuSe$ を、 Ch が Te の場合、 $AgAuTe$ を生成させやすい特徴を有しているものである。

このような化合物として、 L がアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す一般式 ($AuCh \quad 1$) 、一般式 ($AuCh \quad 2$) 、及び一般式 ($AuCh \quad 3$) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

一般式 ($AuCh \quad 1$)



一般式 ($AuCh_1$) 中、 Au は $Au(I)$ を表し、 Ch は硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表し、 M は置換又は無置換のメチレン基を表し、 X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は NR_2 を表し、 R_1 は、 X と結合して分子を構成する原子団 (例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基) を表す。

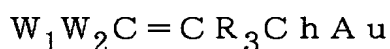
ここで、 R_2 は、水素原子又は置換基 (例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基) を表す。また R_1 と M が互いに結合して環を形成してもよい。

【0086】

一般式 ($AuCh_1$) で表される化合物においては、 Ch が硫黄原子又はセレン原子であるものが好ましく、 X は酸素原子又は硫黄原子が好ましく、 R_1 はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖の $Au(I)$ 塩 (α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等)、セレノ糖の $Au(I)$ 塩 (金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等)、テルロ糖の $Au(I)$ 塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれ SH 基、 SeH 基、 TeH 基に置き換わった化合物を表す。

【0087】

一般式 ($AuCh_2$)



一般式 ($AuCh_2$) 中、 Au は $Au(I)$ を表し、 Ch は硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表し、 R_3 及び W_2 は、置換基 (例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基) を表し、 W_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。 R_3 と W_1 、 R_3 と W_2 、 W_1 と W_2 は互いに結合して環を形成してもよい。

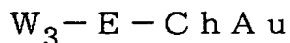
【0088】

一般式 ($AuCh_2$) で表される化合物においては、 Ch が硫黄原子又はセレン原子であるものが好ましく、 R_3 は、水素原子又はアルキル基が好ましく、

W_1 及び W_2 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(NC)_2C=CHSAu$ 、 $(CH_3OCO)_2C=CHSAu$ 、 $CH_3CO(CH_3OCO)C=CHSAu$ などが挙げられる。

【0089】

一般式 (A u C h 3)



一般式 (A u C h 3) 中、A u は A u (I) を表し、C h は硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表し、E は置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。

【0090】

一般式 (A u C h 3) で表される化合物においては、C h が硫黄原子又はセレン原子であるものが好ましく、E はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。

【0091】

これらの化合物の添加量は、場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0092】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0093】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物又はそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリアルアミノ

- 1, 2, 3, 4 - チアトリアゾール化合物 (該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ) も好ましく用いられる。

【 0 0 9 4 】

また、本発明においては、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平 1 1 - 1 0 9 5 7 6 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 1 1 - 3 2 7 0 9 4 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類 (特に一般式 (S 1) で表されるもので、段落番号 [0 0 3 6] ~ [0 0 7 1] は本願の明細書に取り込むことができる。)、特開平 1 1 - 1 4 3 0 1 1 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類 (例えば、4, 5 - ジヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸、2, 5 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ベンゼンジスルホン酸、3, 4 - ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2, 3 - ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2, 5 - ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、3, 4, 5 - トリヒドロキシベンゼンジスルホン酸及びこれらの塩など)、米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の一般式 (A) で表されるヒドロキシルアミン類 (米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の第 4 欄の第 5 6 行 ~ 第 1 1 欄の第 2 2 行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる)、特開平 1 1 - 1 0 2 0 4 5 号公報の一般式 (I) ~ (III) で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【 0 0 9 5 】

また、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1 9 6 4 年) に記載されているものを挙げるができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 2 2 頁右上欄 ~ 第 3 8 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の

高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3 - 1 2 3 3 4 0 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【 0 0 9 6 】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 0.5×10^{-6} モル \sim 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル \sim 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【 0 0 9 7 】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 (N D C A) とエチレングリコール (E G) とのポリエステルや N D C A とテレフタル酸と E G とのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【 0 0 9 8 】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン (例えばポリプロピレン、ポリエチレン) から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙

基体の厚さの比は0.05～0.2が好ましく、0.1～0.15がさらに好ましい。

【0099】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5～50 μm が好ましく、10～30 μm がより好ましく、さらに密度が0.7～1.1 g/ml であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0100】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは1～100 mg/m^2 である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3質量%であり、更に好ましくは0.001～0.5質量%である。

【0101】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0102】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色

ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を0.35～0.8の範囲に設定するのが好ましい。

【0103】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EPO, 337, 490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0104】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EPO337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EPO819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号公報、同5-127325号公報、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

【0105】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好

ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0106】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報の3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報の3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号明細書、同第3,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0107】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲ

ン化銀乳剤層及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層である。

【 0 1 0 8 】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は、支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。

また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からは、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は、各々、2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【 0 1 0 9 】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許E P 0, 3 5 5, 6 6 0 A 2号明細書に記載されて

いるもの、特に欧州特許 E P O , 3 5 5 , 6 6 0 A 2 号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平 5 - 3 4 8 8 9 号公報、同 4 - 3 5 9 2 4 9 号公報、同 4 - 3 1 3 7 5 3 号公報、同 4 - 2 7 0 3 4 4 号公報、同 5 - 6 6 5 2 7 号公報、同 4 - 3 4 5 4 8 号公報、同 4 - 1 4 5 4 3 3 号公報、同 2 - 8 5 4 号公報、同 1 - 1 5 8 4 3 1 号公報、同 2 - 9 0 1 4 5 号公報、同 3 - 1 9 4 5 3 9 号公報、同 2 - 9 3 6 4 1 号公報、欧州特許公開第 0 5 2 0 4 5 7 A 2 号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【 0 1 1 0 】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 p H などについては、下記表 1 に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0 1 1 2】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、

その他、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 9 1 頁右上欄 4 行目～1 2 1 頁左上欄 6 行目、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報の第 3 頁右上欄 1 4 行目～1 8 頁左上欄末行目と第 3 0 頁右上欄 6 行目～3 5 頁右下欄 1 1 行目や E P 0 3 5 5, 6 6 0 A 2 号明細書の第 4 頁 1 5 行目～2 7 行目、5 頁 3 0 行目～2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目～3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目～6 3 頁 5 0 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明は W O - 9 8 / 3 3 7 6 0 号の一般式 (II) 及び (III)、特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【 0 1 1 3 】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平 5 - 3 1 3 3 2 4 号公報の一般式 (I) 又は (II) で表されるカプラー及び特開平 6 - 3 4 7 9 6 0 号公報の一般式 (I) で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平 1 0 - 3 3 3 2 9 7 号公報に記載の一般式 (A D F) で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許 E P 0 4 8 8 2 4 8 号明細書及び E P 0 4 9 1 1 9 7 A 1 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第 5, 8 8 8, 7 1 6 号に記載の 2, 5 - ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第 4, 8 7 3, 1 8 3 号明細書、同第 4, 9 1 6, 0 5 1 号明細書に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8 - 1 7 1 1 8 5 号公報、同 8 - 3 1 1 3 6 0 号公報、同 8 - 3 3 9 0 6 0 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【 0 1 1 4 】

また、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許 E P 0 3 3 3 1 8 5 A 2 号明細書に記載の 3 - ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー（4 2

）の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0115】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式（I）で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカプラー（1）～（47）を含め、本発明にそのまま適用され、本明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0116】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号明細書や同第294,785A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式（M-I）で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号0009～0026はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾー

ルカプラーも好ましく用いられる。

【0 1 1 7】

また、イエロー色素形成カプラー(単に、「イエローカプラー」という場合がある)としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許 E P 0 4 4 7 9 6 9 A 1 号明細書に記載のアシル基に 3 ～ 5 員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 2 5 5 2 A 1 号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第 9 5 3 8 7 0 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 1 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 2 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 3 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 4 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 5 A 1 号明細書等に記載のピロール-2 又は 3-イル若しくはインドール-2 又は 3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第 5, 1 1 8, 5 9 9 号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が 1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0 1 1 8】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で(又は不存在下で)ローダブルラテックスポリマー(例えば米国特許第 4, 2 0 3, 7 1 6 号明細書)に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第 4, 8 5 7, 4 4 9 号明細書の第 7 欄～15 欄及び国際公開 W O 8 8 / 0 0 7 2 3 号明細書の第 1 2 頁～30 頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0 1 1 9】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下

に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平 5 - 3 3 3 5 0 1 号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO 9 8 / 3 3 7 6 0 号明細書、米国特許第 4, 9 2 3, 7 8 7 号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平 5 - 2 4 9 6 3 7 号公報、特開平 1 0 - 2 8 2 6 1 5 号公報及び独国特許第 1 9 6 2 9 1 4 2 A 1 号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液の pH を上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第 1 9 6 1 8 7 8 6 A 1 号明細書、欧州特許第 8 3 9 6 2 3 A 1 号明細書、欧州特許第 8 4 2 9 7 5 A 1 号明細書、独国特許 1 9 8 0 6 8 4 6 A 1 号明細書及び仏国特許第 2 7 6 0 4 6 0 A 1 号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭 4 6 - 3 3 3 5 号公報、同 5 5 - 1 5 2 7 7 6 号公報、特開平 5 - 1 9 7 0 7 4 号公報、同 5 - 2 3 2 6 3 0 号公報、同 5 - 3 0 7 2 3 2 号公報、同 6 - 2 1 1 8 1 3 号公報、同 8 - 5 3 4 2 7 号公報、同 8 - 2 3 4 3 6 4 号公報、同 8 - 2 3 9 3 6 8 号公報、同 9 - 3 1 0 6 7 号公報、同 1 0 - 1 1 5 8 9 8 号公報、同 1 0 - 1 4 7 5 7 7 号公報、同 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号公報、独国特許第 1 9 7 3 9 7 9 7 A 号明細書、欧州特許第 7 1 1 8 0 4 A 号明細書及び特表平 8 - 5 0 1 2 9 1 号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【 0 1 2 1 】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは 5 p p m 以下、更に好ましくは 3 p p m 以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは 2 0 m g / m² 以下、更に好ましくは 1 0 m g / m² 以下、最も好ましくは 5 m g / m² 以下である。

【 0 1 2 2 】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭 6 3 - 2 7 1 2 4 7 号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜 pH は 4. 0 ~ 7. 0 が好ましく、より好ましくは 4. 0 ~ 6. 5 である。

【 0 1 2 3 】

本発明において、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体の膜厚が 3. 0 μm ~ 7. 5 μm であることが好ましく、更に 3. 0 μm ~ 6. 5 μm であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることを両立するために、膨潤膜厚が 8 μm ~ 1 9 μm であることが好ましく、更に 9 μm ~ 1 8 μm であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、3 5 $^{\circ}\text{C}$ の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。

【 0 1 2 4 】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平 5 - 3 3 3 4 9 2 号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【 0 1 2 5 】

本発明においては、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射

された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。特に、本発明は、迅速処理適性、即ち、像様露光後 9 秒以下で発色現像を開始し、該発色現像が 2 8 秒以内の発色現像時間で行われることにより画像形成される迅速処理に対する適性を有する。

【 0 1 2 6 】

本発明においては、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（C R T）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか 1 種、あるいは 2 種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【 0 1 2 7 】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【 0 1 2 8 】

本発明においては、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（S H G）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（S H G）を使用することが好ましい。

特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【 0 1 2 9 】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の間、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【 0 1 3 0 】

本発明において、感光材料を、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により、像様露光することが好ましい。青色レーザーの間でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

レーザー光源として具体的には、波長430～450nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【 0 1 3 1 】

本発明においては、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10

ー 3 3 3 2 5 3 号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開 2 0 0 0 - 1 0 2 0 6 号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平 1 1 - 2 1 5 3 1 2 号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平 1 1 - 8 8 6 1 9 号公報並びに特開平 1 0 - 2 0 2 9 5 0 号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平 1 0 - 2 1 0 2 0 6 号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平 1 0 - 1 5 9 1 8 7 号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【 0 1 3 2 】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

【 0 1 3 3 】

本発明の感光材料をプリンター露光する際には、米国特許第 4, 8 8 0, 7 2 6 号明細書に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

本発明においては、欧州特許 E P 0 7 8 9 2 7 0 A 1 明細書や同 E P 0 7 8 9 4 8 0 A 1 号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【 0 1 3 4 】

本発明における感光材料の処理には、特開平 2 - 2 0 7 2 5 0 号公報の第 2 6 頁右下欄 1 行目～ 3 4 頁右上欄 9 行目、及び特開平 4 - 9 7 3 5 5 号公報の第 5 頁左上欄 1 7 行目～ 1 8 頁右下欄 2 0 行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【 0 1 3 5 】

本発明の画像形成方法は、特に迅速処理適性を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成方法であり、前述したハロゲン化銀カラー写真感光材料を使用して像様露光し、該露光後 9 秒以内で発色現像を開始し、該発色現像が 2 8 秒以内の発色現像時間で行われる。

【 0 1 3 6 】

本発明において、露光から発色現像の開始までの時間は、9秒以内であるが、好ましくは9秒以下0.1秒以上の範囲内、より好ましくは9秒以下1秒以上の範囲内、更に好ましくは9秒以下2秒以上の範囲内である。

【0137】

また、発色現像時間は28秒以内であるが、好ましくは28秒以下6秒以上、より好ましくは25秒以下6秒以上、更に好ましくは20秒以下6秒以上である。発色現像後は、漂白定着（又は漂白、定着）後、水洗又は安定化工程、乾燥工程を行うのが好ましい。ここで、漂白定着時間としては、好ましくは30秒以下（好ましくは30秒以下6秒以上、より好ましくは25秒以下6秒以上、更に好ましくは20秒以下6秒以上）である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは60秒以下（好ましくは60秒以下6秒以上、更に好ましくは40秒以下6秒以上）である。

【0138】

なお、本発明において、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定化液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0139】

本発明は、上記のように潜像時間が短く、かつ迅速処理を行った場合であっても、本発明の目的が効果的に達成される。

【0140】

本発明において、感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方

式のほか、処理液を用いない熱現像方式などが知られている。しかしながら、本発明においては、従来のアルカリ剤と現像薬（特に *p*-フェニレンジアミン系カラー現像主薬）を含む発色現像液で現像する方法に適用されるものである。また、特開平 8-297354 号公報、同 9-152695 号公報に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法にも適用されない。本発明は、インフラが整った既存の現像処理方式において、効果を発現するものである。

【 0 1 4 1 】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 4 2 】

実施例 1

（乳剤 B-1 の調製）

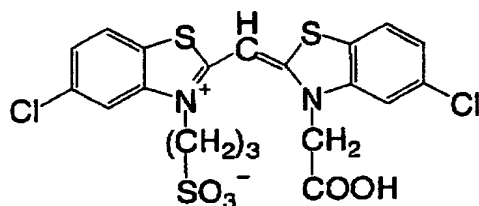
石灰処理ゼラチン 3 % 水溶液 1 0 0 0 m l を $pH\ 3.5$ 、 $pCl\ 1.7$ に調整し、硝酸銀を 2.12 モル含む水溶液と塩化ナトリウムを 2.2 モル含む水溶液を激しく攪拌しながら $50^{\circ}C$ で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が 80 % の時点から 90 % の時点にかけて臭化カリウムを、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル% になるように添加した。同じく硝酸銀の添加が 80 % の時点から 90 % の時点にかけて、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Fe 量が 2.5×10^{-5} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 82 % の時点から 88 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 5.3×10^{-8} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 90 % 終了した時点で沃化カリウム水溶液を、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり I 量が 0.25 モル% になるように、及び $K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モル当たり Ir 量が 8.0×10^{-7} モルになる量を添加した。 $40^{\circ}C$ で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン 150 g を加え、 $pH\ 5.5$ 、 $pCl\ 1.9$ に調整した。得られた粒子は球相当径 $0.73\ \mu m$ 、変動係数 8.5 % の立方体塩臭沃化銀乳剤であった。

この乳剤を40℃で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀1モルあたり 1.5×10^{-5} モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い60℃にて最適になるように熟成した。40℃に降温後、増感色素Aをハロゲン化銀1モルあたり 1.9×10^{-4} モル、増感色素Bをハロゲン化銀1モルあたり 1.0×10^{-4} モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 2.0×10^{-4} モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 2.0×10^{-4} モル、臭化カリウムをハロゲン化銀1モルあたり 1.8×10^{-3} モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-1とした。

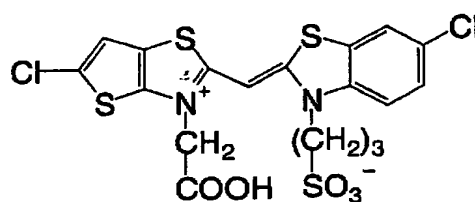
【0143】

【化1】

(増感色素A)



(増感色素B)



【0144】

(乳剤B-2～B-4の調製)

乳剤B-1に対し、同時に添加する硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変え、添加する $K_4[Fe(CN)_6]$ 、 $K_2[IrCl_6]$ 及び $K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$ の量及び脱塩処理後に添加する各種化合物の量を変更する以外は同様にし、乳剤B-2～B-4を得た。乳剤B-2、B-3及びB-4は球相当径が各々

0.68 μm 、0.33 μm 及び0.27 μm 、変動係数が各々8.3%、9.5%及び10.3%の立方体塩臭沃化銀乳剤であった。

【0145】

(乳剤G-1の調製)

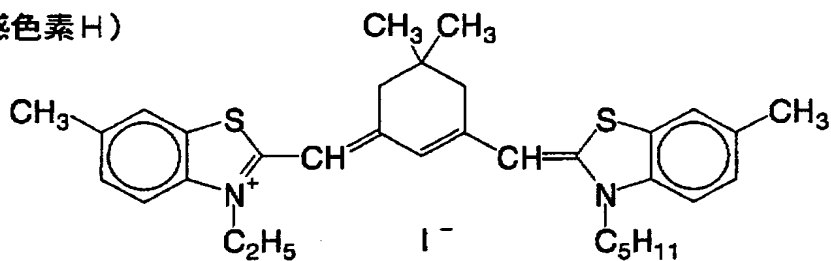
乳剤B-1に対し、同時に添加する硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度及び温度を変え、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を硝酸銀の添加が75%の時点から90%の時点にかけて添加するように変更し、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ 水溶液を硝酸銀の添加が77%の時点から88%の時点にかけて添加するよう変更し、更に添加する $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ 及び $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ の量を変更し、40℃で脱塩処理を施した後、石灰ゼラチン150gを加え、pH5.5、pCl1.9に調整した。得られた粒子の球相当径は0.44 μm 、変動係数9.3%の立方体塩臭沃化銀乳剤であった。

この乳剤を40℃で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀1モルあたり 1.5×10^{-5} モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い60℃にて最適になるように熟成した。40℃に降温後、増感色素Cをハロゲン化銀1モルあたり 7.2×10^{-4} モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 2.2×10^{-4} モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 9×10^{-4} モル、臭化カリウムをハロゲン化銀1モルあたり 8×10^{-3} モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-1とした。

【0146】

【化 3】

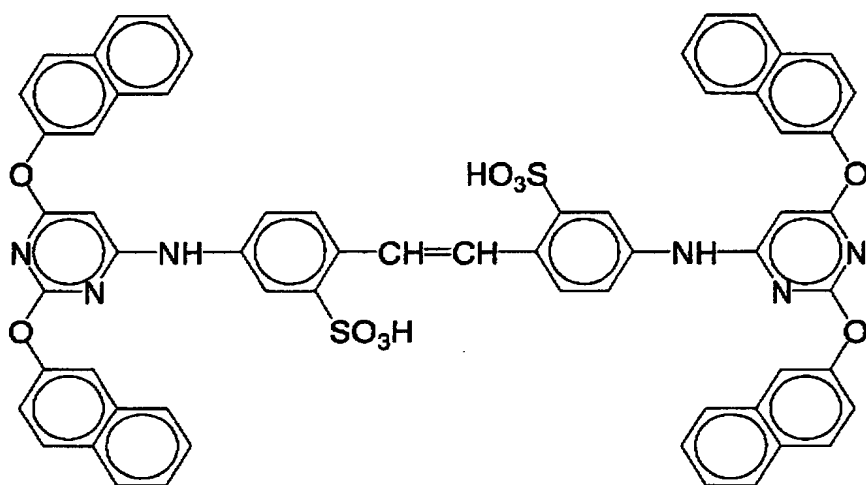
(増感色素 H)



【0150】

【化 4】

(化合物 I)



【0151】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0152】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (E x Y) 57 g、色像安定剤 (C p d - 1) 7 g、色像安

定剤 (C p d - 2) 4 g、色像安定剤 (C p d - 3) 7 g、色像安定剤 (C p d - 8) 2 g を溶媒 (S o l v - 1) 2 1 g 及び酢酸エチル 8 0 m l に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 2 3. 5 質量%ゼラチン水溶液 2 2 0 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 9 0 0 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と乳剤 B - 1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

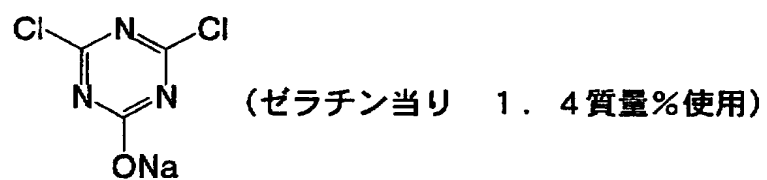
【 0 1 5 3 】

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に A b - 1、A b - 2、A b - 3、及び A b - 4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 60.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

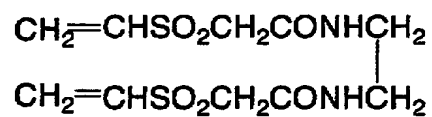
【 0 1 5 4 】

【化 5】

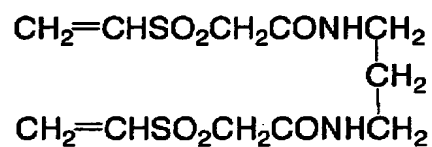
(H-1) 硬膜剤



(H-2) 硬膜剤



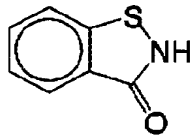
(H-3) 硬膜剤



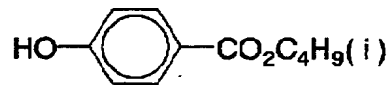
【 0 1 5 5 】

【化 6】

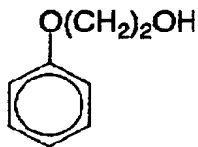
(A b - 1) 防腐剤



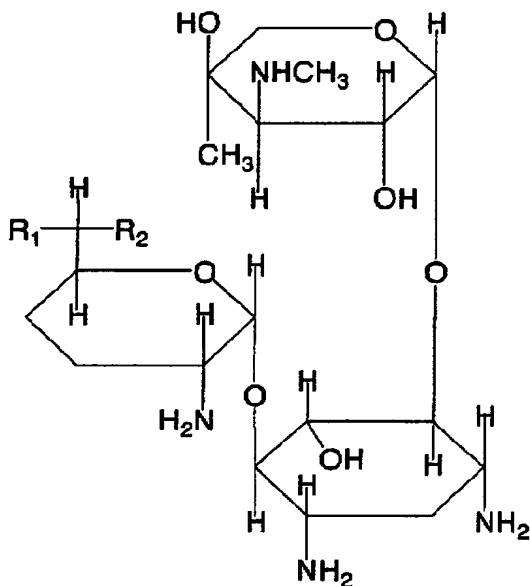
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

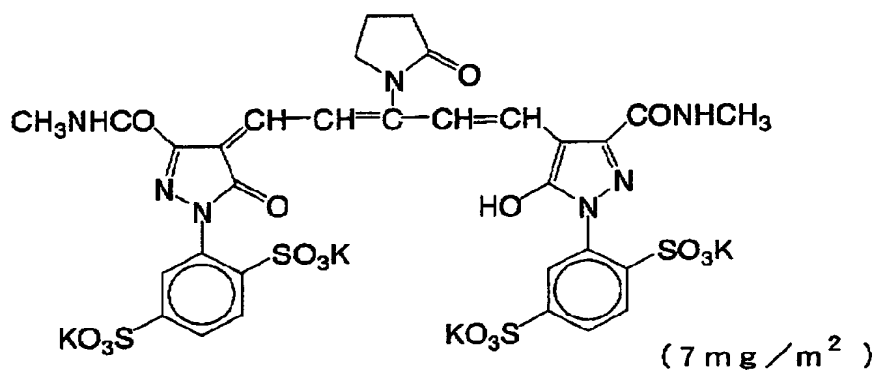
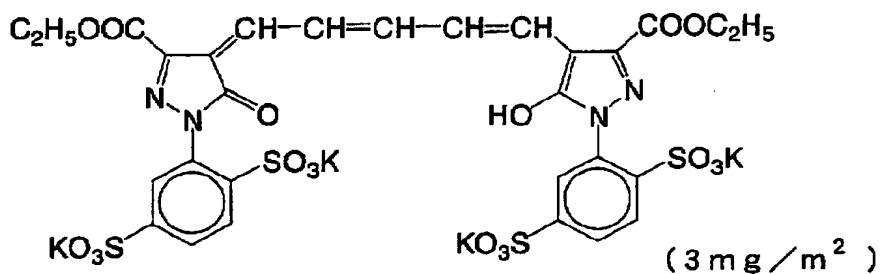
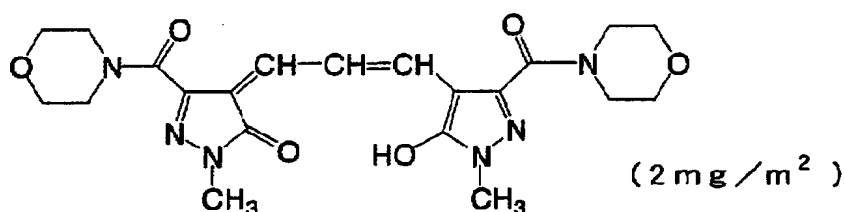
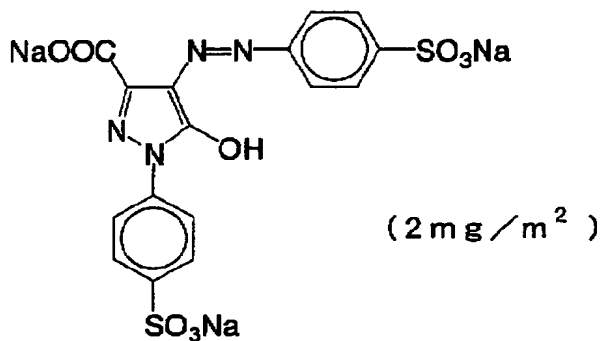
【0156】

また、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 1.0×10^{-3} モル及び 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層及び第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 及び 0.6 mg/m^2 となるように添加した。

赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比 1 : 1、平均分子量 2 0 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0）を 0.05 g/m^2 添加した。また、第二層、第四層及び第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0 1 5 7】

【化 7】



【 0 1 5 8 】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g / m ²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 16 質量%、 ZnO ; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青) を含む]

第一層 (イエロー画像形成青感性乳剤層)

乳剤 B-1	0.24
ゼラチン	1.08
イエローカプラー (ExY)	0.46
色像安定剤 (Cpd-1)	0.06
色像安定剤 (Cpd-2)	0.03
色像安定剤 (Cpd-3)	0.06
色像安定剤 (Cpd-8)	0.02
溶媒 (Solvent-1)	0.17

【0159】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.55
混色防止剤 (Cpd-4)	0.05
色像安定剤 (Cpd-5)	0.01
色像安定剤 (Cpd-6)	0.06
色像安定剤 (Cpd-7)	0.01
溶媒 (Solvent-1)	0.03
溶媒 (Solvent-2)	0.11

【0160】

第三層 (マゼンタ画像形成緑感性乳剤層)

乳剤 G-1	0.15
ゼラチン	1.42
マゼンタカプラー (ExM)	0.15
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.14

色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 4)	0 . 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 1 1
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 2 2
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 2 0

【 0 1 6 1 】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0 . 4 0
混色防止層 (C p d - 4)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 4
溶媒 (S o l v - 1)	0 . 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0 . 0 8

【 0 1 6 2 】

第五層 (シアン画像形成赤感性乳剤層)

乳剤 R - 1	0 . 1 3
ゼラチン	1 . 2 0
シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 1 3
シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4

色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 2
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 7
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 5
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 5

【 0 1 6 3 】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 4 5
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 2 5

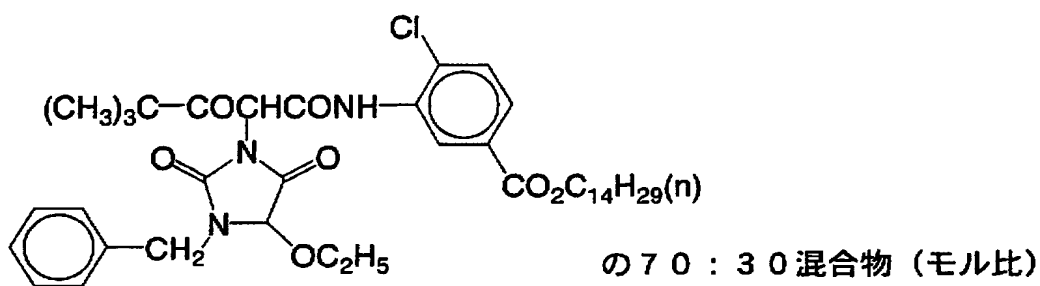
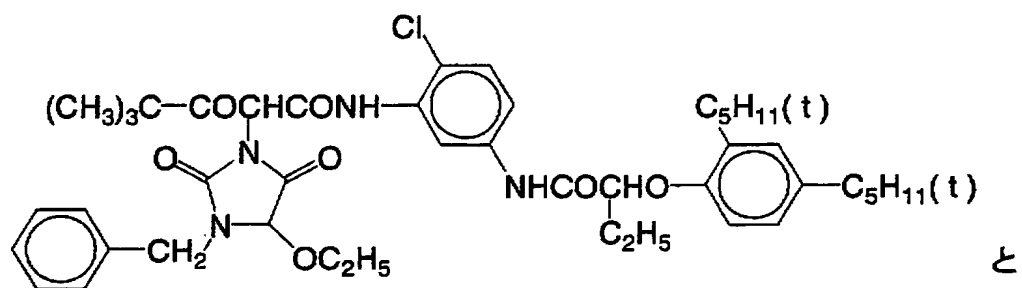
第七層 (保護層)

ゼラチン	1 . 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1

【 0 1 6 4 】

【化 8】

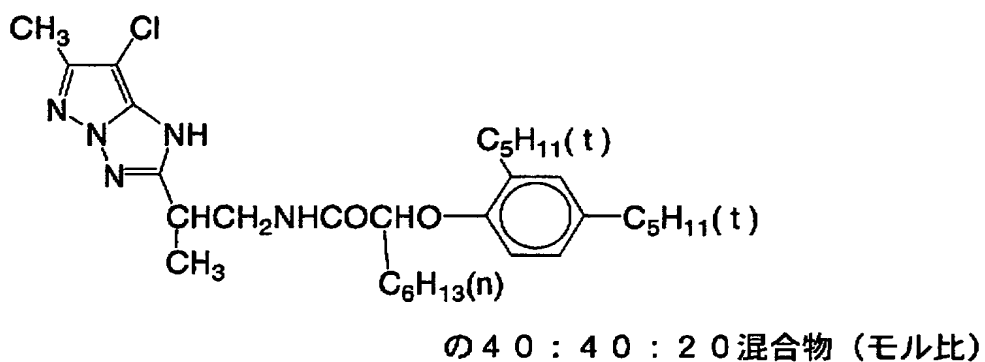
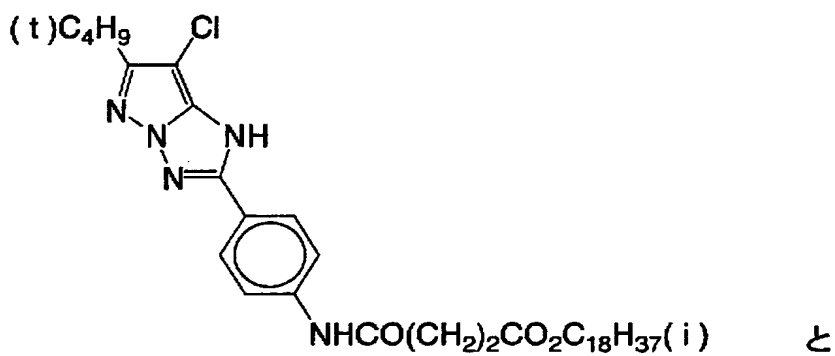
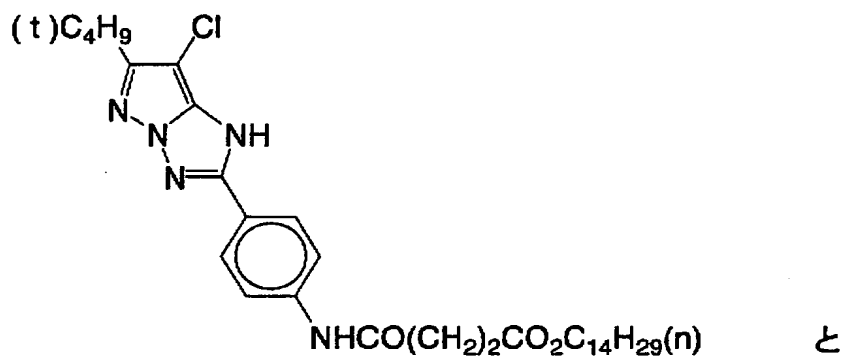
(E x Y-1) イエローカプラー



【 0 1 6 5 】

【化 9】

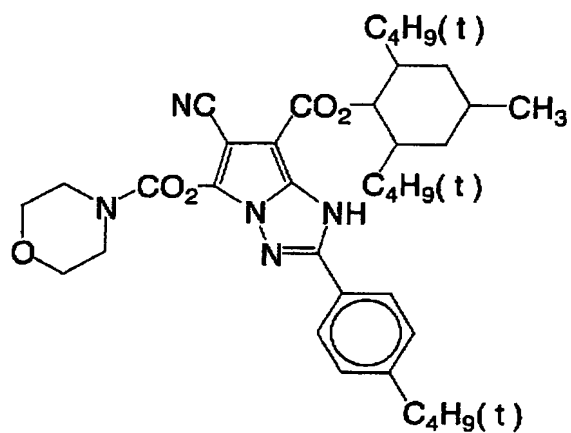
(E x M) マゼンタカプラー



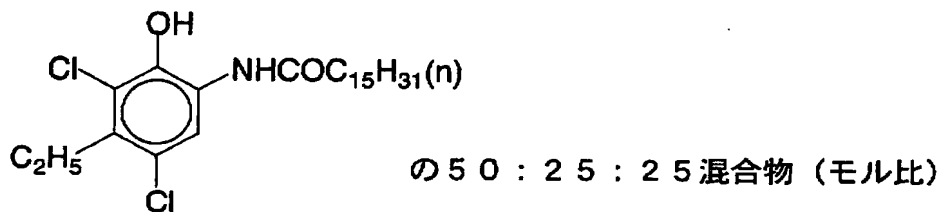
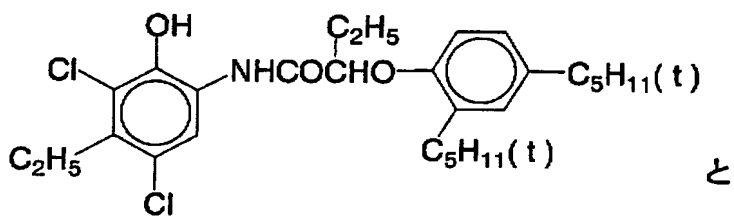
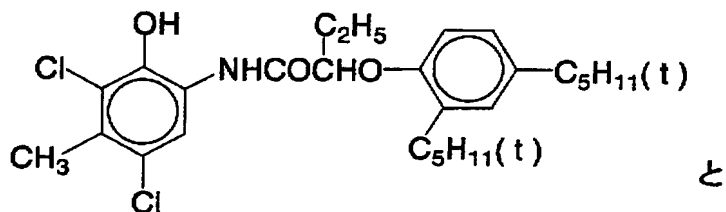
【0166】

【化10】

(E x C-2) シアンカプラー



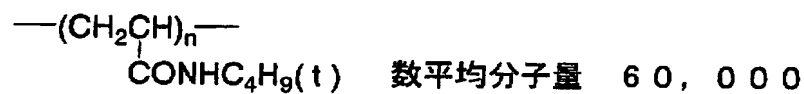
(E x C-3) シアンカプラー



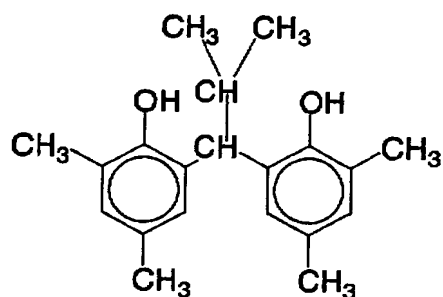
【0167】

【化 1 1】

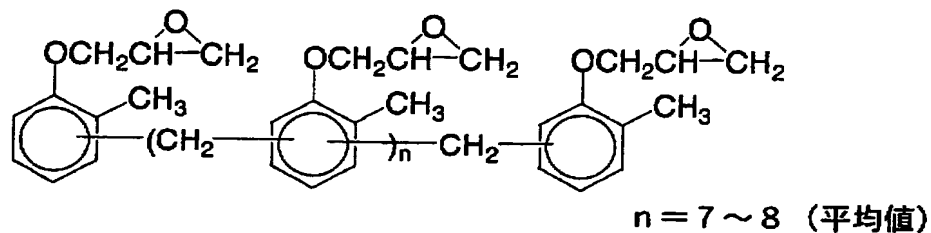
(C p d - 1) 色像安定剂



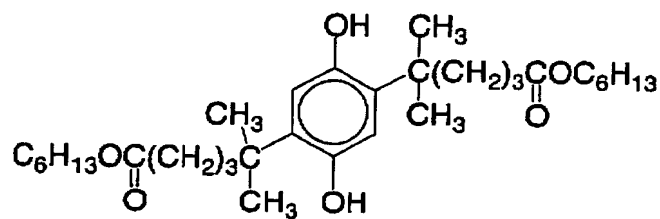
(C p d - 2) 色像安定剂



(C p d - 3) 色像安定剂



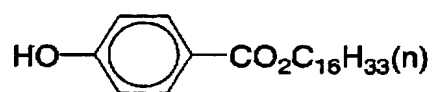
(C p d - 4) 混色防止剂



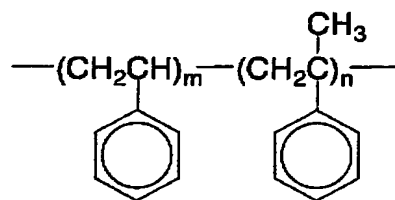
【0 1 6 8】

【化 12】

(Cpd-5) 色像安定剤



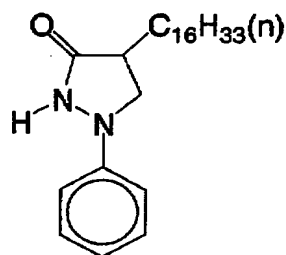
(Cpd-6) 色像安定剤



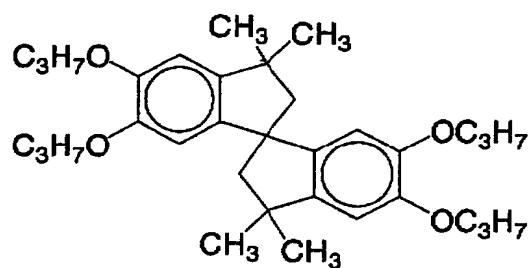
数平均分子量 600

$m/n = 10/90$

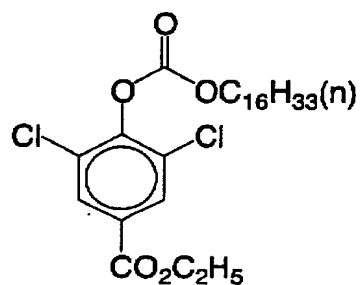
(Cpd-7) 色像安定剤



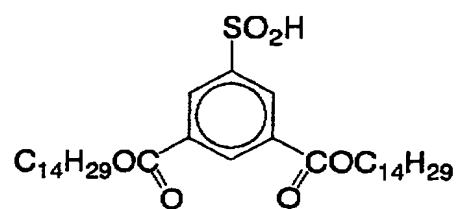
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



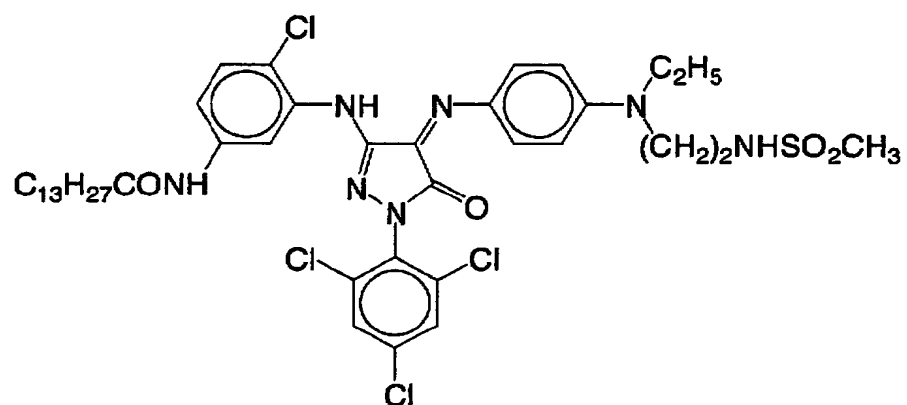
(Cpd-10) 色像安定剤



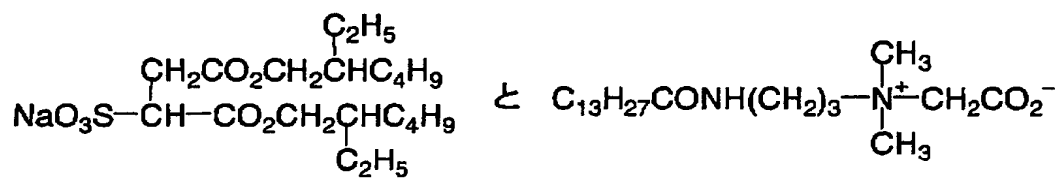
【0169】

【化 1 3】

(C p d - 1 1)



(C p d-13) 界面活性剤

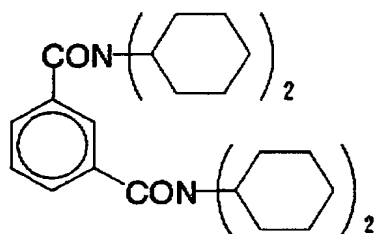


の 7 : 3 混合物 (モル比)

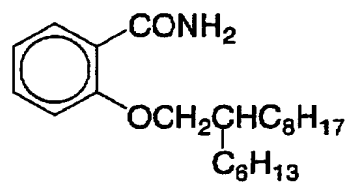
【0 1 7 0】

【化 14】

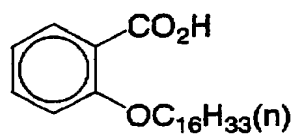
(Cpd-14)



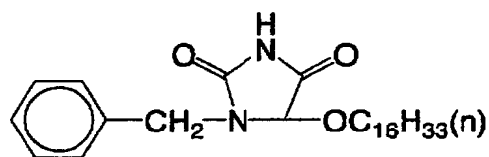
(Cpd-15)



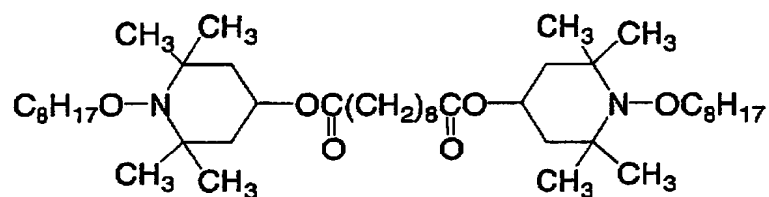
(Cpd-16)



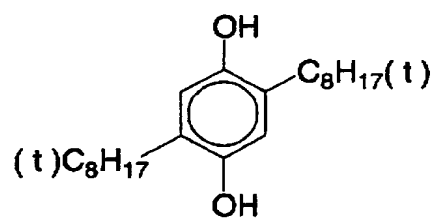
(Cpd-17)



(Cpd-18)



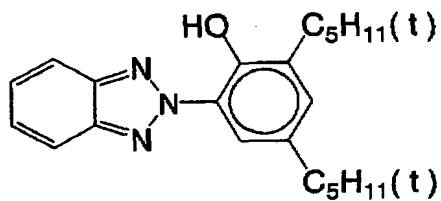
(Cpd-19) 混色防止剤



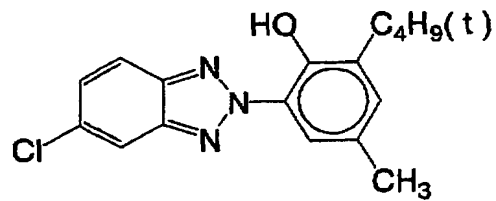
【0171】

【化 15】

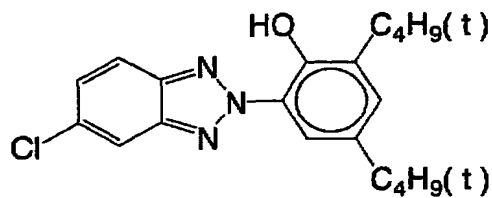
(UV-1) 紫外線吸収剤



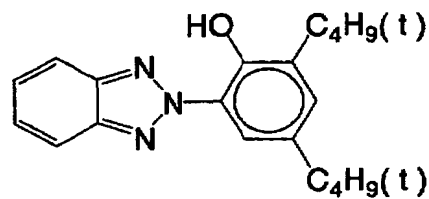
(UV-2) 紫外線吸収剤



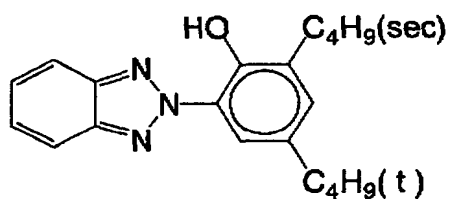
(UV-3) 紫外線吸収剤



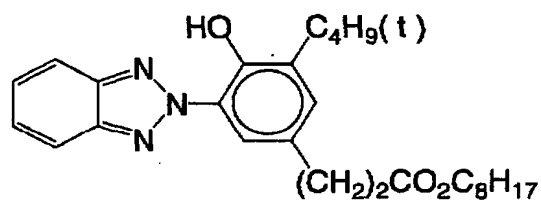
(UV-4) 紫外線吸収剤



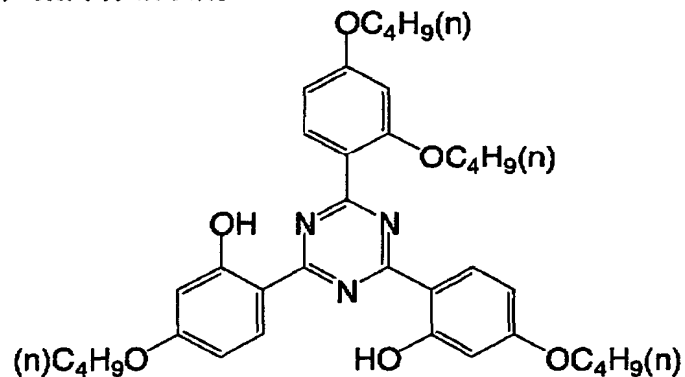
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

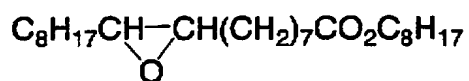
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

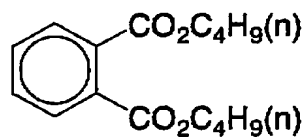
【0172】

【化 1 6】

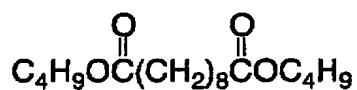
(S o l v - 1)



(S o l v - 2)



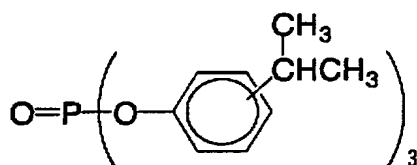
(S o l v - 3)



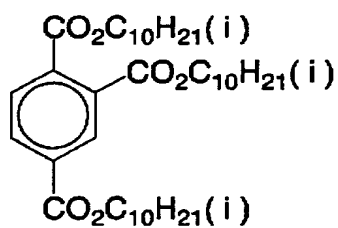
(S o l v - 4)



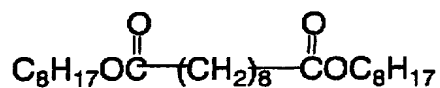
(S o l v - 5)



(S o l v - 7)



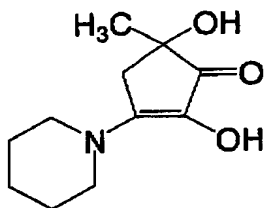
(S o l v - 8)



【0 1 7 3】

【化 1 7】

(S 1 - 4)



【0 1 7 4】

以上のようにして得られた試料を、試料 1 0 1 とした。試料 1 0 1 とはイエロー、マゼンタ及びシアン画像形成層の乳剤をそれぞれ表 2 のように変更した試料も同様に作製し、試料 1 0 2 から 1 0 6 とした。

【 0 1 7 5 】

【表 2】

試料名	使用乳剤		
	イエロー画像形成層	マゼンタ画像形成層	シアン画像形成層
101	B-1	G-1	R-1
102	B-1	G-2	R-2
103	B-2	G-1	R-1
104	B-2	G-2	R-2
105	B-3	G-3	R-3
106	B-4	G-4	R-4

【 0 1 7 6 】

これらの試料のデジタル露光及び処理方式による迅速化適性を調べるために以下のような実験を行った。

露光光源としては、波長約 4 4 0 n m の青色半導体レーザー（2 0 0 1 年 3 月第 4 8 回応用物理学会関係連合講演会で日亜化学（株）発表）、半導体レーザー（発振波長 約 1 0 6 0 n m を導波路状の反転ドメイン構造を有する LiNbO_3 の SHG 結晶により波長変換して取り出した約 5 3 0 n m の緑色レーザー及び波長約 6 5 0 n m の赤色半導体レーザー（日立タイプ No. HL 6 5 0 1 GM）を用いた。3 色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、8 0 μm で、走査ピッチは 4 2 . 3 μm （6 0 0 d p i）であり、1 画素あたりの平均露光時間は、 1.7×10^{-7} 秒であった。この露光方式により、縦 1 2 c m × 横 8 . 9 c m サイズの試料にイエロー、マゼンタ、シアンの発色濃度がおおよそ同等になるようなグレー発色の階調露光を与えた後、試料を自動搬送して以下に示す発色現像処理 A 及び B を行った。

【 0 1 7 7 】

〔処理 A〕

上記試料 1 0 1 ～ 1 0 6 について、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の 2 倍補充するまで、連続処理（ランニングテスト）を行った。

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	3 8 . 5 ℃	4 5 秒	4 5 m L
漂白定着	3 8 . 0 ℃	4 5 秒	3 5 m L
リンス 1	3 8 . 0 ℃	2 0 秒	—
リンス 2	3 8 . 0 ℃	2 0 秒	—
リンス 3 **	3 8 . 0 ℃	2 0 秒	—
リンス 4 **	3 8 . 0 ℃	3 0 秒	1 2 1 m L

* 感光材料 1 m²あたりの補充量

** 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステム R C 5 0 D をリンス 3 に装着し、リンス 3 からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透モジュール（R C 5 0 D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス 4 に供給し、濃縮液はリンス 3 に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 5 0 ～ 3 0 0 m L / 分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 1 0 時間温調循環させた。なお、リンスは 1 から 4 へのタンク向流方式とした。

【 0 1 7 8 】

各処理液の組成は以下の通りである。

〔カラー現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	8 0 0 ミリリットル	8 0 0 ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 （シリコーン K F 3 5 1 A / 信越化学工業社製）	0 . 1 g	0 . 1 g
トリ（イソプロパノール）アミン	8 . 8 g	8 . 8 g
エチレンジアミン四酢酸	4 . 0 g	4 . 0 g
ポリエチレングリコール（分子量 300）	1 0 . 0 g	1 0 . 0 g
4，5－ジヒドロキシベンゼン－1，3－ ジスルホン酸ナトリウム	0 . 5 g	0 . 5 g

塩化カリウム	10.0 g	—
臭化カリウム	0.040 g	0.010 g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光	2.5 g	5.0 g
増白剤（ハッコールFWA-SF／昭和化学社製）		
亜硫酸ナトリウム	0.1 g	0.1 g
ジナトリウム-N, N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	8.5 g	11.1 g
N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・モノハイドレート		
	5.0 g	15.7 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH（25℃／水酸化カリウム及び硫酸にて調整）		
	10.15	12.50

【0179】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄（III）アンモニウム		
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.4 g	2.8 g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3 g	16.5 g
硝酸（67%）	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
チオ硫酸アンモニウム（750 g／リットル）		
	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
重亜硫酸アンモニウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH（25℃／酢酸とアンモニアにて調整）		

6. 0 0

6. 0 0

【 0 1 8 0 】

[リンス液]

[タンク液]

[補充液]

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム

0. 0 2 g

0. 0 2 g

脱イオン水（電導度 $5 \mu S / c m$ 以下）

1 0 0 0 ミリリットル

1 0 0 0 ミリリットル

p H (2 5 ° C)

6. 5

6. 5

【 0 1 8 1 】

以下に処理工程 B を示す。

[処理 B]

試料 1 0 1 ~ 1 0 6 について、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 0. 5 倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。

【 0 1 8 2 】

処理工程

温度

時間

補充量*

発色現像

4 2. 0 ° C

2 7 秒

4 5 m L

なお、漂白定着工程以降は各工程の処理液の組成、温度、時間及び補充量を含めて処理 A と同様である。

* 感光材料 $1 m^2$ あたりの補充量

** 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステム R C 5 0 D をリンス 3 に装着し、リンス 3 からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（R C 5 0 D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス 4 に供給し、濃縮液はリンス 3 に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は $5 0 \sim 3 0 0 m L / 分$ を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 1 0 時間温調循環させた。リンスは 1 から 4 への 4 タンク向流方式とした。

【 0 1 8 3 】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]

[タンク液]

[補充液]

水

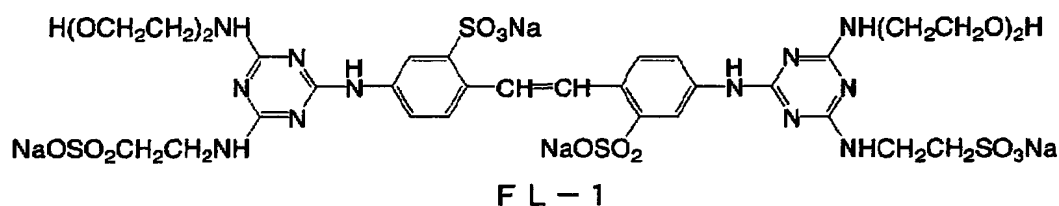
8 0 0 m L

6 0 0 m L

蛍光増白剤 (F L - 1)	4 . 0 g	6 . 8 g
トリイソプロパノールアミン	8 . 8 g	8 . 8 g
p - トルエンスルホン酸ナトリウム	2 0 . 0 g	2 0 . 0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4 . 0 g	4 . 0 g
亜硫酸ナトリウム	0 . 1 0 g	0 . 5 0 g
塩化カリウム	8 . 0 g	—
4 , 5 - ジヒドロキシベンゼン—		
1 , 3 - ジスルホン酸ナトリウム	0 . 5 0 g	0 . 5 0 g
ジナトリウム—N , N - ビス (スルホナート		
エチル) ヒドロキシルアミン	8 . 5 g	1 4 . 5 g
4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N -		
(β - メタンスルホンアミドエチル) アニリン		
・ 3 / 2 硫酸塩・モノハイドレード	7 . 5 g	1 6 . 5 g
炭酸カリウム	2 6 . 3 g	2 6 . 3 g
水を加えて全量	1 0 0 0 m L	1 0 0 0 m L
p H (2 5 ℃、硫酸と K O H で調整)	1 0 . 3 5	1 2 . 6

【 0 1 8 4 】

【 化 1 8 】



【 0 1 8 5 】

< 評価 >

これらの試料の写真特性を調べるために以下のような実験を行った。

なお、各試料を露光してから処理液に入るまでの時間については、露光後の試料の搬送速度を変えることにより、60 秒後、9 秒後、あるいは 3 秒後に設定した。

【 0 1 8 6 】

－発色濃度－

処理後の各試料のイエロー、マゼンタ及びシアン濃度を測定し、特性曲線を得た。発色濃度 0. 7 を与える露光量 (E 1) を各試料について求めた。また、E 1 の 1 0 倍の露光量 (E 2) における発色濃度 (D 2) を各試料において求めた。処理 A 及び処理 B の各々の処理において、発色現像液 1 0 0 0 m L 当たり、漂白定着液を 0. 3 m L 添加して同様の露光及び処理を行い、先ほど求めた露光量 (E 1) に対応する発色濃度 (D 1) を求めた。発色現像液に漂白定着液が入った場合の濃度変化 $((D 1) - 0. 7)$ の値を求めた。この値が小さいほど処理安定性が良いことを示す。

【 0 1 8 7 】

－筋状むら－

デジタルカメラで記録されたデジタル情報を用いて、各試料に前記デジタル露光装置による露光、前記処理 A 又は処理 B を行いカラープリントを作製した。露光してから処理液に入るまでの時間を前記と同様にして、6 0 秒後、9 秒後、あるいは 3 秒後に設定した。各条件ごとにカラープリントを 1 0 枚ずつ作製し、目視により筋状のむらを観察し、以下のように評価した。

- A 筋状のむらはほとんどなく非常に良好である。
- B 筋状のむらがわずかに見える試料が 1 0 枚中 1 ～ 3 枚ある。
- C 筋状のむらがはっきりと見える試料が 1 0 枚中 1 ～ 3 枚あり、カラープリント品質として劣る。
- D ほとんどの試料にすじ状のむらがはっきりと見え、カラープリント品質として許容できない。

【 0 1 8 8 】

以上の結果を表 3 及び 4 に示す。

【 0 1 8 9 】

【表 3】

試料名	処理	露光から現像 までの時間	(D1)-0.7			D2			ムラ評価	備考
			Y	M	C	Y	M	C		
101	A	60"	0.04	-0.05	0.03	2.33	2.30	2.28	A	比較例
		9"	0.04	0.06	0.01	2.30	2.30	2.30	C	比較例
		3"	0.04	0.02	0.04	2.21	2.27	2.25	C	比較例
	B	60"	0.03	0.01	0.04	2.00	2.15	2.31	B	比較例
		9"	0.04	-0.02	0.03	2.05	2.08	2.27	D	比較例
		3"	0.02	0.05	0.04	1.93	2.05	2.30	D	比較例
102	A	60"	0.08	0.28	0.12	2.31	2.33	2.25	A	比較例
		9"	0.09	0.35	0.14	2.29	2.30	2.30	A	比較例
		3"	0.08	0.40	0.11	2.31	2.31	2.27	B	比較例
	B	60"	0.02	0.07	0.07	1.75	2.28	2.31	B	比較例
		9"	0.04	0.02	0.07	1.95	2.30	2.28	D	比較例
		3"	0.02	0.08	0.06	1.89	2.30	2.31	D	比較例
103	A	60"	0.15	-0.02	0.07	2.30	2.25	2.26	A	比較例
		9"	0.11	0	0.05	2.28	2.29	2.25	A	比較例
		3"	0.25	-0.02	0.05	2.31	2.30	2.27	B	比較例
	B	60"	0.15	0.10	0.04	2.10	2.11	2.29	A	比較例
		9"	0.05	0.04	0.04	2.25	2.17	2.33	B	本発明
		3"	0.06	0.04	0.03	2.25	2.10	2.30	B	本発明

【 0 1 9 0 】

【表4】

試料名	処理	露光から現像 までの時間	(D1)-0.7			D2			ムラ評価	備考
			Y	M	C	Y	M	C		
104	A	60"	0.21	0.27	0.14	2.31	2.30	2.28	A	比較例
		9"	0.18	0.30	0.16	2.30	2.34	2.30	A	比較例
		3"	0.20	0.25	0.14	2.30	2.28	2.29	A	比較例
	B	60"	0.14	0.11	0.12	2.15	2.32	2.31	A	比較例
		9"	0.04	0.04	0.03	2.28	2.28	2.29	A	本発明
		3"	0.04	0.02	0.03	2.31	2.30	2.30	B	本発明
105	A	60"	0.37	0.41	0.22	2.30	2.33	2.28	A	比較例
		9"	0.30	0.33	0.30	2.28	2.28	2.31	A	比較例
		3"	0.31	0.40	0.28	2.28	2.30	2.29	A	比較例
	B	60"	0.08	0.10	0.11	2.30	2.28	2.29	A	比較例
		9"	0.03	0.06	0.04	2.31	2.31	2.30	A	本発明
		3"	0.03	0.06	0.03	2.27	2.30	2.30	A	本発明
106	A	60"	0.41	0.48	0.34	2.30	2.29	2.30	A	比較例
		9"	0.43	0.44	0.30	2.27	2.30	2.28	A	比較例
		3"	0.38	0.51	0.28	2.27	2.31	2.30	A	比較例
	B	60"	0.18	0.29	0.18	2.30	2.30	2.31	A	比較例
		9"	0.17	0.30	0.19	2.27	2.31	2.29	A	比較例
		3"	0.15	0.28	0.16	2.20	2.29	2.30	A	比較例

【0191】

表3及び4示されるように、試料101を用いたテスト結果からは、露光から現像までの時間を短縮することにより、筋状のむらが顕著に悪化することがわか

る。その他の試料を使ったテスト結果からは、筋状のむらの抑制、処理安定性及び高濃度部の発色濃度を維持するためには、ハロゲン化銀粒子サイズ、露光から発色現像までの時間、及び発色現像時間を本発明の範囲とすることが本発明の目的とする項目を全て満足するために必要であることがわかる。なお、発色現像時間の短い本発明の処理の方が処理安定性に優れていることは予想できない効果であった。

【 0 1 9 2 】

実施例 2

試料 1 0 1 に対し、第一層中の乳剤 B - 1 を、B - 2 と B - 3 をブレンドしたもの（ハロゲン化銀量当たり B - 2 対 B - 3 が 4 対 6）に変更し、第三層中の乳剤 G - 1 を、G - 2 と G - 3 をブレンドしたもの（ハロゲン化銀量当たり G - 2 対 G - 3 が 3 対 7）に変更し、かつ第五層中の乳剤 R - 1 を、R - 2 と R - 3 をブレンドしたもの（ハロゲン化銀量当たり R - 2 対 R - 3 が 7 対 3）に変更した以外は同様にして試料 2 0 1 を作製した。試料 2 0 1 に対して、ゼラチン及び銀塗設量を表 5 のように変えた試料 2 0 2 及び 2 0 3 を、また試料 1 0 1 に対してゼラチン及び銀塗設量を表 5 のように変更した試料 2 0 4 を作製した。

【 0 1 9 3 】

【表 5】

試料名	ゼラチン塗設置							銀塗設置				
	第一層	第二層	第三層	第四層	第五層	第六層	第七層	計	第一層	第三層	第五層	計
201	1.08	0.55	1.42	0.40	1.20	0.46	1.00	6.11	0.24	0.15	0.13	0.52
202	0.95	0.50	1.36	0.36	1.11	0.46	1.00	5.74	0.24	0.15	0.13	0.52
203	0.95	0.50	1.36	0.36	1.11	0.46	1.00	5.74	0.19	0.12	0.10	0.41
101	1.08	0.55	1.42	0.40	1.20	0.46	1.00	6.11	0.24	0.15	0.13	0.52
204	0.95	0.50	1.36	0.36	1.11	0.46	1.00	5.74	0.19	0.12	0.10	0.41

※ 試料201～203は同じハロゲン化銀乳剤を使用。試料101及び204は同じハロゲン化銀乳剤を使用。

【 0 1 9 4 】

表5に示した試料について、処理工程を下記の処理Cに変更する以外は露光方法、露光から発色現像までの時間及び評価方法を実施例1と同様にして実験を行った。

【0195】

以下に処理工程を示す。

[処理C]

試料201～204、及び101について、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで、連続処理を行った。

【0196】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	16秒	45mL
漂白定着	40.0℃	16秒	35mL
リンス1	40.0℃	8秒	—
リンス2	40.0℃	8秒	—
リンス3 **	40.0℃	8秒	—
リンス4 **	38.0℃	8秒	121mL
乾燥	80.0℃	16秒	

* 感光材料1m²あたりの補充量

** 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス4に供給し、濃縮液はリンス3に戻る。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300mL／分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは1から4への4タンク向流方式とした。

【0197】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	600mL
蛍光増白剤（FL-1）	5.0g	8.5g
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0g	20.0g

エチレンジアミン4酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.50 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン-		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート		
エチル)ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン		
・3/2硫酸塩・モノハイドレード	10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH(25℃、硫酸とKOHで調整)	10.35	12.6

【0198】

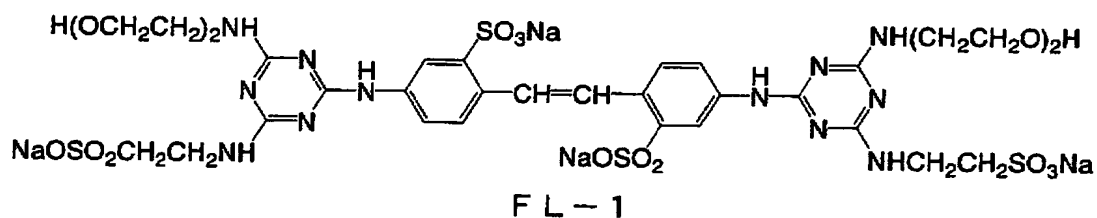
[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム(750 g/L)		
	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)アンモニウム		
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン4酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸(67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	32.0 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH(25℃、硝酸とアンモニア水で調整)		
	6.00	6.00

【0199】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水（電導度 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）	1000 mL	1000 mL
pH（25℃）	6.5	6.5

【0200】

【化19】



【0201】

以上の結果を表6に示す。

【表 6】

試料名	処理	露光から現像 までの時間	(D1)-0.7			D2			むら評価	備考
			Y	M	C	Y	M	C		
201	C	60"	0.06	0.11	0.04	2.08	2.20	2.35	A	比較例
		9"	0.04	0.06	0.05	2.21	2.31	2.37	A	本発明
		3"	0.04	0.04	0.04	2.30	2.29	2.33	A	本発明
202	C	60"	0.03	0.10	0.05	2.25	2.28	2.32	A	比較例
		9"	0.05	0.05	0.04	2.30	2.33	2.30	B	本発明
		3"	0.04	0.05	0.05	2.31	2.30	2.30	B	本発明
203	C	60"	0.03	0.08	0.04	2.09	2.21	2.33	A	比較例
		9"	0	0.02	0.03	2.29	2.31	2.29	A	本発明
		3"	0.01	-0.01	0.03	2.31	2.30	2.30	A	本発明
204	C	60"	0.01	-0.02	0.01	1.17	1.87	2.05	C	比較例
		9"	0	0.07	0.02	1.25	1.80	2.11	D	比較例
		3"	0.01	0.11	0.02	1.21	1.80	2.02	D	比較例
101	C	60"	0.02	-0.06	0.01	1.75	1.95	2.18	C	比較例
		9"	0.01	0.08	0.03	1.70	1.89	2.20	D	比較例
		3"	0.01	0.10	0.04	1.66	1.93	2.09	D	比較例

【0 2 0 2】

表 6 の結果から明らかなように、本発明の粒子サイズのハロゲン化銀乳剤を含む試料 2 0 1 ~ 2 0 3 は、更に発色現像時間の短い処理 C においても露光から発

色現像までの時間が短い場合に良好な性能を示すことがわかる。

また、試料 2 0 1 ～ 2 0 3 の比較より、試料に塗設するゼラチン量及び銀量を減量した場合にも良好な性能が示されており、コストを低減できる点で有用であることが分かる。

さらに、含まれるハロゲン化銀乳剤の粒子サイズが本発明の範囲外である試料 1 0 1 及び 2 0 4 においては前述の効果がないことから、ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズを、本発明の範囲とすることで特異的に良好な性能を示すことが明らかである。

【 0 2 0 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、超迅速処理を行った場合であっても、高品質で常に安定した性能が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法、特にカラープリントに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法を提供することことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 超迅速処理を行った場合であっても、高品質で常に安定した性能が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法、特にカラープリントに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、イエロー、マゼンタ及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性親水性コロイド層を、それぞれ少なくとも一層ずつ有する写真構成層を設けてなるハロゲン化銀カラー写真感光材料を、像様露光後、発色現像する画像形成方法であって、該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均球相当径が $0.70\mu\text{m}\sim 0.30\mu\text{m}$ であり、該イエロー、マゼンタ、及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含み、該露光後9秒以内に発色現像を開始し、該発色現像が28秒以内の発色現像時間で行われることを特徴とする画像形成方法、等である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社